

SÉRIE A, N° 860.

N° D'ORDRE : 886.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

GÉRARD MILBERT

1^{re} THÈSE. — SUR LA MODIFICATION DU CAOUTCHOUC PAR RÉACTION
AVEC L'ANHYDRIDE MALEIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 mai 1959 devant la Commission d'Examen :

MM. CHAMPETIER,	<i>Président.</i>
WILLEMART,	} <i>Examineurs.</i>
MAGAT,	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547108_0015

SÉRIE A, N° 860.

N° D'ORDRE : 886.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

GÉRARD MILBERT

1^{re} THÈSE. — SUR LA MODIFICATION DU CAOUTCHOUC PAR RÉACTION
AVEC L'ANHYDRIDE MALEIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 mai 1959 devant la Commission d'Examen :

MM. CHAMPETIER,	<i>Président.</i>
WILLEMART,	} <i>Examineurs.</i>
MAGAT,	



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen M. J. PÉRÈS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des nombres.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	QUELET	T	Chimie organique.
DE BROGLIE	T	Théorie physique.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	JUNG	T	Pétrographie.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
PLANTEFOL	T	Botanique.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	VASSY	T	Physique de l'Atmosphère.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
WYART	T	Minéralogie.	HOCART	T	Minéralogie.
TEISSIER	T	Zoologie.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
MANGENOT	T	Biologie végétale.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiologie générale.	CHOQUET	T	Calcul différentiel et Intégral.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	GUINIER	T	Physique des solides.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	JOST	T	Physiologie comparée.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et Intégral.
COULOMB	T	Physique du Globe.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	MALAVARD	T	Aviation.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
P. DRACH	T	Zoologie.	NORMANT	T	Chimie organique.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	BÉNARD	T	Chimie minérale.
EPHROSSI	T	Génétique.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
LUCAS	T	Recherches physiques.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
ARNULF	T	Optique appliquée.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.	CHADEFAUD	T	Botanique.
SOLEILLET	T	Physique.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	Mlle LE BRETON	T	Physiologie générale.
DANJON	T	Astronomie.	SALEM	T	Mathématiques générales.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	LELONG	T	Mathématiques générales.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées.
PETIT	T	Biologie maritime.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GALLIEN	T	Embryologie.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
EICHHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	PISOT	T	Calcul des Probabilités.
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.	ROCH E.	T	Géologie.
THELLIER	T	Physique du Globe.	SCHATZMANN		Astrophysique.
L'HÉRITIER	T	Génétique.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
GRIVET	T	Radioélectricité.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
PONCIN	T	Mécanique générale.	LENNUIER		Physique (M.G.P.).
			RIZET		Génétique.
			ROUTHIER		Géologie appliquée.

Mme TONNELAT T Théories physiques.
DIXMIER T Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY T Chimie générale.
AIGRAIN T Electrotechnique.
BRUSSET Chimie minérale.
M. LÉVY Physique théorique.
Mme CHAIX Chimie biologique.
Mme HUREL-PY Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX Chimie (P.C.B.).
BRUN Mécanique expérimentale
des fluides.
LEDERER T Chimie des substances
organiques naturelles.
Mme DUBREIL T Mathématiques.
Mme LELONG T Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR T Géologie (S.P.C.N.).
COTTE T Physique (M.P.C.).
J.-E. DUBOIS T Chimie (S.P.C.N.).
LAMOTTE Zoologie (E.N.S.).
LE ROLLAND Mécanique des fluides.
André MICHEL T Chimie (S.P.C.N.).
OLMER T Energétique générale.
ROUAULT T Physique générale.
GAUTHIER T Mécanique appliquée.
BARCHWITZ Chimie physique.
BROSSEL Physique atomique.
BUSER Biologie animale
(P.C.B.).
CAMUS Biologie végétale
(P.C.B.).

CASTAING Physique générale.
CURIEN Minéralogie et Cristallo-
graphie.
MOYSE Physiologie végétale.
NOIROT Evolution des êtres orga-
nisés.
PANNETIER Chimie (S.P.C.N.).
POSSOMPES Biologie animale
(P.C.B.).
PULLMANN Chimie théorique.
TEILLAC Physique nucléaire et
Radioactivité.
TONNELAT Biologie physico-chimique.
VILLE Econométrie.
WILLEMART Chimie (P.C.B.).
DODÉ T Chimie.
FREYMAN T Physique (S.P.C.N.).
GUINOCHET T Biologie végétale (Orsay).
ROLLET T Chimie (P.C.B.).
Mlle JOSIEN T Chimie (P.C.B.).
CHEVALLEY T Géométrie algébrique et
Théorie des groupes.
ARNOULT T Physique (Orsay).
CHAPELLE T Physique (P.C.B.).
DELANGE T Mathématiques (Orsay).
DENY T Mathématiques (Orsay).
P. GERMAIN T Mécanique théorique des
fluides.
G. LUCAS T Géologie.

Secrétaire Général C. MONIER

T A B L E D E S M A T I E R E S

	<u>PAGES</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I.</u>	
EXAMEN DES TRAVAUX ANTERIEURS	
Rappel des travaux fondamentaux	4
Références bibliographiques	11
<u>CHAPITRE II.</u>	
PARTIE EXPERIMENTALE	
<u>METHODES D'EVALUATION.</u>	
- Purification	13
- Déterminations analytiques	14
- Calcul des quantités d'anhydride maléique fixé	16
- Degré de réticulation	18
- Grandeur moléculaire	18
- Mesure du gonflement du caoutchouc dans les solvants	19
- Mesure de l'insaturation	19
- Analyse spectrographique infrarouge	19
<u>ETUDE DE LA REACTION CAOUTCHOUC / ANHYDRIDE MALEIQUE</u>	
REACTION CAOUTCHOUC / ANHYDRIDE MALEIQUE EN PHASE SOLIDE	
	21
- Nature et quantité des inhibiteurs	21
- Etude de la réaction	22
- Incorporation de l'anhydride au caoutchouc ..	22
- Variation du gel en fonction de la quantité d'anhydride incorporée	23
- Critique de la méthode	24
REACTION CAOUTCHOUC / ANHYDRIDE : REACTION EN SOLU- TION	
	25
- Conditions opératoires	26
- Etude de la réaction à 180°C.	26

PAGES

- Etude de la réaction à des températures	
- supérieures à 180°C.	31
- Réaction entre 180°C. et 220°C.	31
- Influence de la durée de réaction à 220°C..	33
- Influence de la concentration à 220°C.	34
- Réaction à des températures supérieures à 220°C.	35
 <u>PROPRIETES DES CAOUTCHOUCS MODIFIES</u>	
PROPRIETES CHIMIQUES	36
- Action des réactifs monofonctionnels	37
- Action des alcools et des amines	37
- Hydrolyse	40
- Action des réactifs polyfonctionnels	40
- Action de l'eau et des oxydes métalliques ...	40
PROPRIETES PHYSIQUES	40
- Solubilités	40
- Gonflement	43
- Moments dipolaires	46
REFERENCES	47

CHAPITRE III.

STRUCTURES ET MECANISMES DE REACTION

CARACTERISTIQUES DES PRODUITS OBTENUS	48
INTERPRETATION DES RESULTATS ET STRUCTURES PROPOSEES.....	50
- Structures résultant d'une réaction radicalaire en chaîne	51
- Structures résultant d'une réaction : type addition substituant	53
REFERENCES	59

CHAPITRE IV.

PROPRIETES TECHNOLOGIQUES DES CAOUTCHOUCS MALEIQUES

PREPARATION DU CAOUTCHOUC MALEIQUE	60
MISE EN OEUVRE ET VULCANISATION	61
- mise en oeuvre	61
- Vulcanisation	62
- par les dérivés organiques	62
- par les oxydes métalliques	62
ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES	65
- Renforcement par le noir	65
- vulcanisation normale	65
- vulcanisation par l'oxyde de zinc	67
- Rebondissement, abrasion et échauffement interne.	67
ESSAIS DE PREPARATION INDUSTRIELLE	73
- Essais préliminaires	73
- Réalisation industrielle	76
CONCLUSION	78
ANNEXE	

I N T R O D U C T I O N

Pendant longtemps, on a constaté que les réactions chimiques effectuées sur l'hydrocarbure caoutchouc entraînaient d'importantes altérations des propriétés physiques et spécialement de la haute élasticité.

Cette dernière propriété, qui est la plus représentative pour ce type de substance, est altérée par la plupart des transformations chimiques, à tel point que les dérivés décrits jusqu'à présent peuvent être le plus souvent classés parmi les macromolécules thermoplastiques et non parmi les élastomères. Ceci est la conséquence, pour une part, de la diminution du degré de liberté des enchaînements carbone-carbone du squelette, mais aussi de l'aptitude de l'hydrocarbure caoutchouc à donner lieu à des scissions, des pontages ou des cyclisations qui accompagnent les réactions principales d'addition ou de substitution sur la chaîne.

Il ne paraît donc pas exister, à notre connaissance, de réaction susceptible de modifier la macromolécule polyisoprénique d'une façon qui serait suffisamment discrète pour ne pas lui faire perdre l'essentiel de ses propriétés de haute élasticité.

Ces considérations nous ont conduit à rechercher des modifications chimiques susceptibles de ne pas altérer sensiblement les dimensions, la forme et la mobilité du squelette macromoléculaire, permettant ainsi de conserver l'essentiel tout en introduisant des groupements fonctionnels le long de la chaîne polyisoprénique. Ces groupes permettraient alors d'envisager des changements éventuellement importants de diverses propriétés ce qui peut être utile pour résoudre certains problèmes posés par l'utilisation du caoutchouc.

L'analyse des résultats exposés dans la littérature nous a suggéré de reprendre, sur des bases plus précises, les réactions de l'anhydride maléique sur les polyisoprènes en mettant à profit le caractère particulier de la double liaison maléique qui a peu d'aptitude à la polymérisation, ce qui évite, d'emblée les réactions de greffage.

Au cours du travail expérimental exposé ci-après, nous pensons avoir mis en évidence un nouveau type de réaction de certaines doubles liaisons carbone-carbone sur les polyisoprènes

qui ne ferait pas appel à un mécanisme radicalaire en chaîne, comme c'est le cas dans les travaux publiés sur le greffage et le pontage, mais au contraire à des réactions probablement du type bimoléculaire à prédominance thermique.

Avant l'exposé des résultats expérimentaux, j'ai l'agréable devoir de préciser les circonstances qui ont facilité ma tâche réalisée dans le cadre de l'Ecole de l'Enseignement Technique de l'Institut Français du Caoutchouc. En tout premier lieu, je tiens à dire à M. le Professeur A. WILLEMART qui a bien voulu, mois après mois, suivre les progrès de mes recherches et me prodiguer ses encouragements et ses critiques, ma vive reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il a considéré mes efforts.

Ces efforts n'auraient pu se concrétiser sans l'aide matérielle et morale qu'a bien voulu m'accorder la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, grâce à l'intervention de son Directeur Scientifique, M. le Professeur PAUL. Qu'il me soit permis de lui adresser ici mes sentiments de respectueuse gratitude pour son appui et surtout pour la confiance qu'il m'a accordée. Qu'il soit assuré de mon entier dévouement.

L'origine du travail expérimental se situe dans le cadre des recherches effectuées de longue date sous l'égide de l'Organisation Internationale des Instituts de Recherches du Caoutchouc Naturel. Ainsi, dès 1938, R.G. BACON et E.H. FARMER, de la British Rubber Producers' Research Association, publiaient le premier mémoire sur l'action de l'anhydride maléique. Peu après, à l'Institut Français du Caoutchouc, J. LE BRAS et P. COMPAGNON apportaient de leur côté, dans une série de publications, un point de vue nouveau sur les réactions possibles de l'anhydride avec le caoutchouc naturel. Depuis, et sous des formes diverses, l'idée de faire réagir l'anhydride maléique et le caoutchouc était restée vivante dans les préoccupations de l'Institut Français du Caoutchouc.

J'ai donc eu la chance de bénéficier d'un long passé de recherches effectuées dans les Instituts du Caoutchouc. Je dois, en conséquence, une reconnaissance profonde et toute particulière à M. J. LE BRAS, Inspecteur Général Scientifique de l'Institut Français du Caoutchouc et des Instituts Outre-Mer, pour tout ce qu'il m'a apporté dans ce domaine dont il est un des pionniers. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici, très respectueusement, ma sincère et affectueuse gratitude.

J'ai pu disposer à loisir, durant mes années de séjour à l'Institut, de moyens matériels très importants et de l'organisation particulièrement efficace du Centre de Recherches et de l'Ecole de l'Enseignement Technique que dirige M. R. HUBLIN qui fut pour moi un guide bienveillant et qui m'a apporté dans bien des cas, par la clarté de son jugement et par son dynamisme une aide précieuse et un encouragement permanent. Je lui en exprime ma déférente gratitude.

Toujours dans le cadre du département des Recherches, c'est pour moi un devoir tout spécialement agréable de remercier M. C. PINAZZI, Directeur-Adjoint du Centre de Recherches qui me suggéra l'idée de cette étude et accepta de participer, jour après jour, à la direction de ces recherches. Il m'a conseillé sans relâche sur les méthodes de travail, sur l'interprétation des faits expérimentaux, me proposant des expériences nouvelles et s'efforçant de me communiquer et la passion de la recherche et le sens de la rigueur scientifique.

L'influence bienfaisante qu'il eut sur ma formation contribua à parfaire mon enseignement, et j'ai plaisir à lui témoigner, à cette occasion, l'expression de mes sentiments particulièrement reconnaissants et l'assurance de mon entier dévouement.

Enfin, il m'est agréable de remercier M. P. FOURNIER, Ingénieur au Centre de Recherches, pour le concours qu'il m'a apporté si courtoisement dans les dernières recherches et au cours de la vérification des résultats expérimentaux.

Il serait trop long de faire mention détaillée des autres personnes qui, dans divers services, m'ont accordé leurs sympathiques encouragements. Je les en remercie très sincèrement.

CHAPITRE I.EXAMEN DES TRAVAUX INTERIEURS

Les premières recherches sur la réaction entre le caoutchouc et l'anhydride maléique sont dues à R.G. BACON et E.H. FARMER (1) qui, en 1938, ont montré qu'il était possible de fixer de l'anhydride maléique sur le caoutchouc naturel en solution avec le peroxyde de benzoyle comme catalyseur.

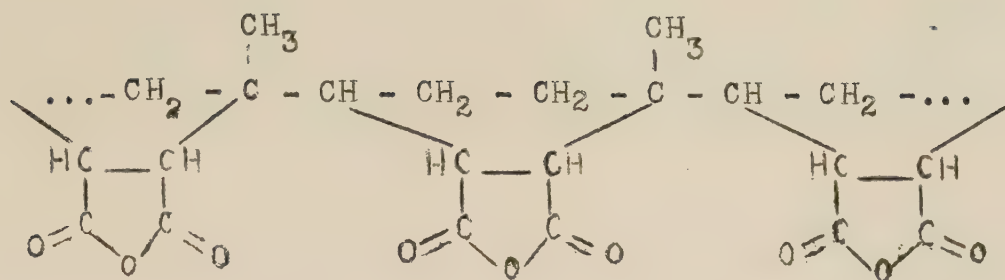
Ces auteurs effectuaient leurs réactions dans des solutions toluéniques de caoutchouc malaxé qu'ils faisaient bouillir à reflux, sans prendre de précautions spéciales. Il se produisait assez fréquemment une gélification, ce qui impliquait une modification de structure par réticulation du composé formé.

En faisant varier les conditions expérimentales (proportion de peroxyde de benzoyle, proportion d'anhydride maléique, nature du solvant, concentration de la solution, durée et temps de chauffage), ils obtenaient toute une série de produits d'addition. Selon leurs propres termes, les propriétés de ces dérivés variaient suivant la proportion d'anhydride combiné. Ils observaient une transition graduelle depuis des produits encore légèrement caoutchouteux jusqu'à des résines dures et cassantes en passant par des substances fibreuses ne possédant plus les caractères physiques du caoutchouc.

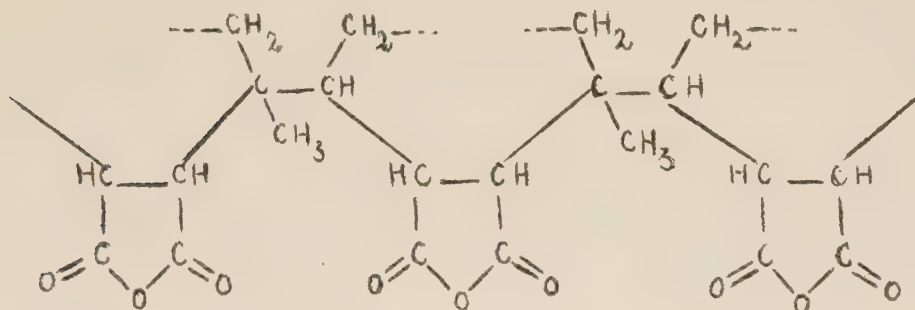
En ce qui concerne la structure de ces composés, les auteurs émettent les hypothèses suivantes :

l'anhydride maléique peut servir de lien

- soit entre deux doubles liaisons voisines d'une même chaîne de caoutchouc :



- soit entre les doubles liaisons de différentes chaînes qui se trouvent juxtaposées ;
- soit, enfin, entre les doubles liaisons de différentes parties de la même molécule qui peuvent se trouver en contact en raison de l'entrelacement des chaînes :



Le travail de R.G. BACON et E.H. FARMER prouve donc indiscutablement qu'une réaction est possible entre le caoutchouc et l'anhydride maléique, mais la méthode d'analyse proposée ne permet pas, pensons-nous, de chiffrer avec certitude l'importance du nombre de groupements isopréniques ayant réagi. En d'autres termes, il paraît délicat d'effectuer des dosages (insaturation, carbone, hydrogène, etc...) sans avoir démontré que tout l'anhydride contenu dans le caoutchouc lui est effectivement fixé.

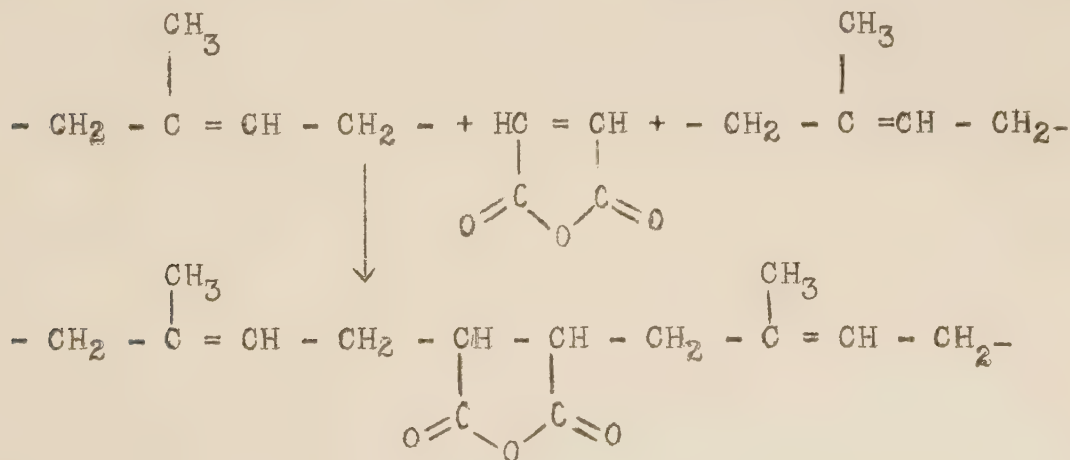
Un peu plus tard, J. LE BRAS (2, 3, 4, 5, 6) et P. COMPAIGNON (2, 4, 5, 6) ont montré que l'anhydride maléique pouvait se combiner au caoutchouc par passage du mélange à froid entre les cylindres étroitement serrés d'un malaxeur. La réaction se faisait en présence ou non de peroxyde de benzoyle.

Les changements observés dans les propriétés du caoutchouc et, en particulier, la diminution de la thermoplasticité, ont été attribués par ces auteurs à une réaction entre l'anhydride maléique et l'élastomère. Mais on peut adresser les mêmes critiques que précédemment à cette série de travaux et, plus spécialement, la méthode d'extraction de l'anhydride maléique qui n'a pas réagi est, ici encore, sujette à caution : le réactif non combiné était extrait en faible partie par l'acétone et la quantité ainsi récupérée permettait de calculer l'anhydride maléique fixé. Cette purification incomplète explique le taux apparemment élevé d'anhydride combiné au caoutchouc, alors que la quantité de réactif introduite était faible.

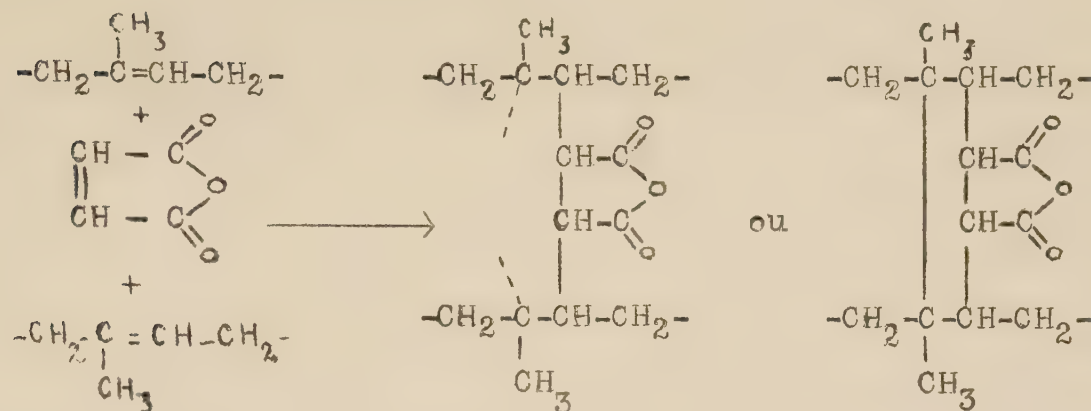
La caractéristique principale des produits obtenus était d'être insolubles à l'état cru dans les solvants ordinaires. En définitive, les produits finaux ne peuvent plus être considérés comme étant constitués de macromolécules linéaires libres, mais plutôt comme le résultat d'une réticulation partielle.

En comparant leurs résultats avec ceux de BACON et FARMER, ces auteurs ont envisagé une série d'hypothèses susceptibles de correspondre à la réaction dans la masse du caoutchouc ou à la réaction en solution diluée :

I°- les molécules d'anhydride maléique unissent des chaînes de caoutchouc par leurs extrémités par suite d'une affinité plus grande en ce point due, par exemple, à la présence de doubles liaisons conjuguées ou d'une valence terminale libre.

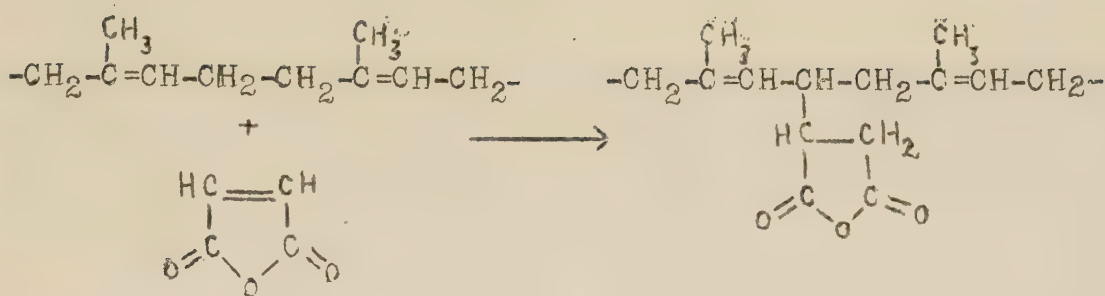


2°- elles se fixent sur des doubles liaisons quelconques, ce qui a pour effet de conduire à une structure en réseau correspondant au phénomène de la vulcanisation.



3°- elles se fixent sur deux doubles liaisons d'une même molécule de caoutchouc, par exemple, sur deux doubles liaisons voisines comme il a été suggéré par BACON et FARMER (voir p.5).

4°- Ces auteurs proposent enfin, le processus d'addition substituante décrit par ALDER (7,8) selon lequel on aurait, dans le cas du caoutchouc, établissement d'une liaison entre un $-\text{CH}_2-$ de la chaîne isoprénique et un $-\text{CH}-$ de l'anhydride maléique avec migration d'un atome d'hydrogène :



A. DEL'LANDE (9, 10, 11) a essayé de lever ces difficultés en utilisant la N méthylimide maléique dont la réactivité vis-à-vis du caoutchouc est comparable à celle de l'anhydride maléique et qui, selon l'auteur, peut être facilement dosée chimiquement par détermination de l'azote. Les quelques tentatives effectuées avec le nitrile acrylique ont été abandonnées par sa moindre réactivité et par sa tendance à la polymérisation (12).

Outre le fait d'avoir démontré que la réaction de combinaison entre la N. méthylimide et le caoutchouc en présence de peroxyde est vraisemblablement une réaction en chaîne dont l'initiation est due au catalyseur et dont la propagation s'effectue par l'intermédiaire de la méthylimide seule, il a mis en évidence que dans certaines conditions de réaction (en particulier, température et concentration du caoutchouc dans le solvant), on obtient tantôt un gel(*), tantôt un produit soluble, selon que l'on opère à une température inférieure ou supérieure à 130°.

La détermination de la non saturation rapportée au caoutchouc ne donne pas de résultats dont on puisse tenir compte avec une certitude absolue ; quoiqu'il en soit, les valeurs trouvées de la non saturation ont montré que la quasi totalité de la MI doit se fixer en dehors des doubles liaisons du caoutchouc. Il est vraisemblable, d'après l'auteur, que la fixation s'effectuait sur les atomes de carbone méthyléniques selon

(*) N.B. A. DELALANDE, en collaboration avec P. COMPAGNON (13, 14) ont approfondi le mécanisme de la formation du gel à propos de la réaction en solution ; ils ont montré que certains facteurs le catalyseur peroxydique, l'oxygène atmosphérique, la lumière, la température et la nature du solvant semblent intervenir dans l'apparition de ce phénomène.

le mécanisme "d'addition substituante" indiqué par K. ALDER pour les oléfines simples et appliqué à peu près simultanément au caoutchouc par E.H. FARMER. (15)

Quant à l'aspect des produits obtenus, ceux-ci présentaient des caractéristiques diverses : suivant la teneur en MI, l'auteur obtenait : soit un produit caoutchoutique ou des fibres non élastiques, soit des poudres blanches. Ces dernières pouvaient, théoriquement, renfermer jusqu'à 62 % de MI en poids (1 molécule de MI par groupe isoprène).

D'autre part, il convient de rappeler l'existence d'un brevet de la Rubber Seichting (16) décrivant l'obtention d'un produit non gélifié par réaction du caoutchouc avec l'anhydride maléique sous atmosphère d'azote.

A côté de ces travaux fondamentaux, on trouve une série de recherches à tendance technologique comme, par exemple, celle de R. SNYDER et H. PAXTON (17). Appliquant les réactions de l'anhydride maléique aux élastomères oléfiniques de synthèse, ils ont obtenu des caoutchoucs modifiés à faible teneur en gel, grâce à la température élevée à laquelle était effectuée la réaction et aussi, semble-t-il, grâce à la présence de certains agents antioxygènes ayant une action inhibitrice sur les réactions éventuelles de scission ou de pontage. Dans le même ordre d'idées, J. GREEN et E. SVERDRUP (18) ont réalisé simultanément la régénération des déchets de caoutchouc vulcanisé et la combinaison avec l'anhydride maléique, en employant le procédé de régénération "Reclaimator", qui utilise un plastificateur spécial du type "boudineuse".

On retiendra, de l'ensemble des travaux précités, qu'il existe un certain nombre de cas où l'anhydride maléique se fixe sur le caoutchouc sans donner de réactions de réticulation trop importantes.

Par ailleurs, J. CUNNEEN (19) et F. RITTER (20) ont montré, en faisant appel à d'autres réactifs, qu'il était possible de modifier chimiquement le caoutchouc sans entraîner d'altérations profondes de la structure de la chaîne carbonée. C'est en approfondissant les travaux antérieurs sur les réactions des acides thiolcarboxyliques et des mercaptans sur le caoutchouc qu'ils sont arrivés à cette conclusion. En effet, les produits obtenus conservent à peu près intactes les propriétés de haute élasticité, cependant que certaines caractéristiques, telle la résistance aux basses températures, se trouvent profondément modifiées.

Le même genre de réaction a été étudié entre les mercaptans et les caoutchoucs synthétiques par les laboratoires de la Goodyear Tire and Rubber Co. (21).

x

Ces travaux, que nous venons de résumer, nous ont donc fourni les éléments de départ pour une étude des réactions de l'anhydride maléique sur le caoutchouc naturel (23, 24) dans des conditions telles que les réactions parasites de scission et de réticulation puissent être atténuées ou supprimées.

Ainsi, avons-nous entrepris d'étudier systématiquement, en les faisant varier indépendamment les uns des autres, les facteurs intervenant sur la fixation du dérivé éthylénique au caoutchouc en opérant, soit sur malaxeur, soit en solution.

C'est cette étude que nous nous proposons d'exposer maintenant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) R.G. BACON et E.H. FARMER - Proceedings Rubber Techn. Confer., Londres, 1938, p. 256.
- (2) P. COMPAGNON et J. LE BRAS - C.R. Acad. Sci. 212, 616 (1941).
- (3) J. LE BRAS - Rev. Gén. Caout. 19, 43 (1942) - Rubber Chem. Techn. 19, 313 (1946).
- (4) J. LE BRAS et P. COMPAGNON - Bull. Soc. Chim. (5), 11, 553 (1944).
- (5) J. LE BRAS et P. COMPAGNON - Rev. Gén. Caout. 24, 281 (1947).
- (6) J. LE BRAS, P. COMPAGNON et A. DELALANDE - C.R. Acad. Sci. 241, 61 (1955) - Rev. Gén. Caout. 33, 150 (1956).
- (7) O. DIELS et K. ALDER - voir R. DELBY - Bull. Soc. Chim. 41, 765 (1937) - Rubber Chem. Techn. 20, 938 (1947).
- (8) K. ALDER, F. PASCHER et A. SCHMITZ - Berichte 76, 27 (1943).
- (9) A. DELALANDE - C.R. Acad. Sci. 224, 1511 (1947) - Rubber Chem. Techn. 21, 344 (1948).
- (10) A. DELALANDE - Rev. Gén. Caout. 26, 426 (1949) - Rubber Chem. Techn. 25, 74 (1952).
- (11) A. DELALANDE - Thèse I.F.C. - PARIS (1947).
- (12) P.D. BARTLETT et K. NOZAKI - J. Am. Chem. Soc. 68, 1496 (1946).
- (13) P. COMPAGNON et A. DELALANDE - Rev. Gén. Caout. 20, 133 (1943) - Rubber Chem. Techn. 20, 689 (1947).
- (14) P. COMPAGNON et A. DELALANDE - Rev. Gén. Caout. 24, 4 (1947) - Rubber Chem. Techn. 21, 60 (1948).
- (15) E.H. FARMER - Rubber Chem. Techn. 15, 765 (1942).
- (16) Rubber Stichting, Brevet français 913.434 (1946).
- (17) R.H. SNYDER, H.M. PAXTON et U.S. RUBBER Co. - Brevet français 1.095.954 (1955).

- (18) J. GREEN et E.F. SVERDRUP - Communication à la Division of Rubber Chemistry, Philadelphie - Novembre 1955.
Rev. Gén. Caout. 34, 25 (1957).
- (19) J.I. CUNNEEN, J. Chem. Soc. 36 et 134 (1947).
- (20) F.J. RITTER - The improvement of the low-temperature behaviour of natural rubber vulcanizates by Chemical modification with thiol acides, Thèse, Delft (1956).
- (21) R.M. PIERSON - Rubber and Plastics Age 38, 592 et 708 (1957).
- (22) J. LE BRAS - Rev. Gén. Caout. 34, 33 (1957).
- (23) J. LE BRAS, C. PINAZZI et G. MILBERT - C.R. Acad. Sci. 246, 1214 (1958) - Rev. Gén. Caout. 35, 605 (1958) - Rubber Chem. Techn. 31, 664 (1958).
- (24) J. LE BRAS, C. PINAZZI et G. MILBERT - Rev. Gén. Caout. 36, 215 (1959).

CHAPITRE II.

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

Avant de décrire en détail l'étude de la réaction entre le caoutchouc et l'anhydride maléique et les propriétés des nouveaux élastomères ainsi obtenus, il nous est apparu nécessaire, pour faciliter la compréhension en évitant des incidents, de donner quelques indications générales sur les méthodes utilisées * soit pour la purification de ces caoutchoucs modifiés, soit pour la détermination de leur composition, soit encore pour l'évaluation de leurs caractéristiques.

METHODES D'EVALUATION

I°- Purification.

Voici les méthodes de purification que nous avons envisagées pour obtenir des produits purs.

Après réaction, le caoutchouc modifié contient de l'anhydride libre et sans doute de l'anhydride combiné à d'autres substances nécessairement présentes dans le milieu réactionnel. Il convient d'apporter un soin particulier à la purification des caoutchoucs ainsi obtenus.

Divers auteurs (1, 2) essayèrent de purifier des caoutchoucs modifiés en utilisant uniquement l'extraction acétonique, ou simplement une précipitation ; l'extraction durait, selon leurs expériences, de 12 à 15 heures. Il est apparu, au cours de nos essais, que ces méthodes sont insuffisantes pour atteindre une pureté permettant des déterminations analytiques. De plus, il faut souligner

X N.B. - Les techniques détaillées de ces méthodes sont décrites en annexe.

que la purification est rendue difficile, sinon illusoire, par suite de l'insolubilité due à la structure réticulée. Dans ces conditions, les valeurs proposées pour l'anhydride combiné sont nécessairement excédentaires.

Au début de nos travaux, nous avons naturellement utilisé ces méthodes que nous avons largement modifiées depuis. Tout d'abord, afin d'améliorer l'efficacité de l'extraction, nous avons poursuivi celle-ci au-delà de 30 heures et homogénéisé le caoutchouc sur cylindres toutes les 10 heures pour se débarrasser au maximum de l'anhydride libre. Les résultats que nous avons ainsi obtenus ne se sont pas avérés satisfaisants, car il restait en fait toujours une certaine quantité d'anhydride libre au sein du caoutchouc. Ceci nous a conduit à réviser les méthodes de purification. Comme nous avons l'avantage de travailler sur des produits non réticulés, donc solubles, nous avons envisagé une technique inspirée de celle décrite par A. DELALANDE (3).

Après chauffage du caoutchouc et de l'anhydride en solution, le produit de la réaction est précipité, lavé par l'acétone ou l'éthanol *, puis redissout dans le benzène ou le toluène et reprécipité jusqu'à élimination totale de l'anhydride libre et des antioxygènes (l'analyse montre qu'il suffit de deux dissolutions suivies chacune de 3 lavages pour obtenir un produit ne contenant plus d'anhydride maléique). Le séchage de la masse finement divisée est réalisé sous vide jusqu'à poids constant.

2°- Déterminations analytiques.

Les produits de réaction étant purifiés, nous avons déterminé les quantités d'anhydride fixé au caoutchouc par microdosage direct de l'oxygène et par détermination d'un indice de méthylate de potassium, méthode mise au point à cet effet et qui permet de compter les groupements hydrolysables ou salifiables, tels que anhydride ou acide

* N.B. Il est à remarquer que la précipitation des produits de réaction par l'éthanol pourrait éventuellement amener une perturbation des données analytiques, par suite de la formation d'une certaine quantité d'ester éthylique. Nous avons vérifié que cette estérification n'avait pas lieu dans les conditions opératoires utilisées et cela en remplaçant l'éthanol par l'acétone et en procédant aux analyses classiques. La spectrographie infrarouge confirme généralement l'absence des groupes $-CO-O-E^*$.

carboxylique ». La concordance est généralement bonne entre ces deux déterminations, ce qui tend à montrer que l'oxygène est pour l'essentiel, rassemblé sur des fonctions $-CO - O - CO -$, $-COOH$, et $-COOR$.

La détermination directe de l'oxygène par microcombustion a été effectuée d'après la méthode de J. UNTERZAUCHER (4), dont R. LEVY a réalisé la mise au point technique.

Pour la détermination de l'indice de méthylate, la principale difficulté rencontrée a été de trouver une méthode simple, donnant des résultats reproductibles. Les méthodes classiques d'indice de potasse ne sont pas applicables la méthode de H. GIBELLO (5) nécessite une mise en solution dans la pyridine, qui ne permet pas une dissolution totale du caoutchouc ; la fin du dosage dans la méthode de F. HILTON (6) (saponification à chaud par la potasse alcoolique du caoutchouc oxydé) est peu nette à cause de la reprécipitation du caoutchouc. Nous avons tenté de nombreux essais pour améliorer cette dernière méthode qui consiste en une hydrolyse sous pression par la potasse aqueuse et séparation des phases. En outre, aucune de ces méthodes ne concorde avec le dosage de l'oxygène sur un caoutchouc purifié. Nous nous sommes orientés vers les dosages en milieu non aqueux (7) qui permettent une attaque homogène de la matière. Les valeurs analytiques sont, par surcroît, en bonne concordance avec celles fournies par détermination directe de l'oxygène par micro ombustion.

TABEAU I.

Comparaison des méthodes analytiques

	% d'anhydride maléique combiné au caoutchouc calculé d'après :		
	Indice de potasse classique.	Indice de méthylate de potassium.	Détermination de l'oxygène
Hydrocarb.Cc + 32% AM	5,5	3,8	3,5
Hydrocarb.Cc + 50% AM	8,1	3,2	3.

Calcul des quantités d'anhydride maléique fixé.

La microcombustion met en évidence tous les atomes d'oxygène de quelque nature qu'ils soient. Les résultats obtenus tiennent donc aussi bien compte des oxygènes carboxyliques apportés par les groupes anhydrosucciniques fixés, que des oxygènes provenant de réactions d'oxydation parasites, ou même contenus dans les constituants non caoutchouc du crêpe utilisé. Pour différencier la provenance de ces atomes d'oxygène, nous avons pris la précaution de retrancher systématiquement de la valeur obtenue, la teneur en oxygène d'un caoutchouc témoin traité dans les mêmes conditions, mais en l'absence d'anhydride maléique.

De même, dans le cas de l'indice de méthylate de potassium, il convient de prendre la même précaution, c'est-à-dire de faire un dosage sur un témoin.

Un des modes d'expression les plus courants consiste à donner la quantité d'anhydride maléique fixé sur 100 Grs. du nouvel élastomère. Toutefois, il est plus parlant de transcrire les résultats de la réaction en nombre de groupes anhydrosucciniques fixés sur 100 groupes isoprène.

Dans le tableau II. , nous avons rassemblé les valeurs théoriques de carbone, hydrogène et oxygène que l'on devrait obtenir (en supposant que le caoutchouc naturel de départ soit une substance pure) pour des nombres donnés de groupes maléiques fixés sur une fraction de chaîne constituée par 100 maillons isopréniques.

Dans le tableau III., nous donnons des exemples de valeurs analytiques brutes, trouvées par microcombustion pour trois types de caoutchoucs maléiques correspondant à des proportions nettement différentes d'anhydride maléique combiné, comparées à celles obtenues pour un caoutchouc témoin traité dans les mêmes conditions, mais en l'absence d'anhydride maléique.

Si l'on veut connaître, par exemple, le nombre de groupes anhydrosucciniques pour 100 maillons isoprène du caoutchouc type C, il faut déduire de la valeur brute trouvée pour l'oxygène ($O\% = 14,09$), la teneur en oxygène du témoin ($O\% = 1,48$), ce qui donne : $12,61\%$ d'oxygène effectif.

En se reportant, au tableau II., on trouve 24 fonctions anhydrosucciniques réparties sur une chaîne de 100 maillons isopréniques; soit environ 1 unité isoprénique atteinte sur 4. Les caoutchoucs type A et B comporteraient respectivement 2 (à 3) et 14 (à 15) groupes anhydrosucciniques pour 100 isoprène.

Valeurs théoriques de C %, H % et O % selon le nombre de groupes anhydride maléique (A.M.) pour 100 unités isopréniques

Nombre de groupes anhydrosucciniques pour 100 maillons isoprène.	% A.M. pour 100 gr. de caoutchouc	% A.M. pour 100 gr. du nouvel élastomère.	% de carbone par rapport au nouvel élastomère.	% d'hydrogène par rapport au nouvel élastomère.	% d'oxygène par rapport au nouvel élastomère.
0	-	-	33,14	11,76	-
1	1,44	1,42	37,03	11,63	0,70
2	2,88	2,80	40,13	11,40	1,37
5	7,20	6,72	35,60	11,11	3,20
10	14,41	12,50	33,13	10,53	6,17
15	21,62	17,77	31,26	10,04	8,71
20	28,82	22,37	29,45	9,59	10,96
25	36,03	26,49	27,44	9,10	12,47
30	43,23	30,18	26,30	8,63	14,78

TABLEAU III.Valeurs déterminées par microcombustion.

Hydrocarbure caoutchouc témoin (traité).	C %	H %	O %	Δ O %
	86,63	11,66	1,48	-
Caoutchouc maléique type A	85,45	11,43	3,24	1,76
" type B	81,23	10,47	9,99	8,51
" type C	75,63	9,95	14,09	12,61

3°- Degré de réticulation.

Dans cette étude où l'on s'efforce de conserver la linéarité de la macromolécule, un des points importants consiste à évaluer le degré de réticulation des produits obtenus. A cet effet, nous avons utilisé la détermination du caoutchouc gel (8) qui consiste à mesurer la proportion de caoutchouc devenu insoluble par suite de réticulations.

Nous pouvons donc, dans des conditions définies, constater la présence ou l'absence d'un réseau tridimensionnel.

Cette détermination est ainsi un guide pour étudier l'influence de certains inhibiteurs qui permettent précisément d'éviter les réactions de réticulation.

4°- Grandeur Moléculaire.

Nous avons négligé volontairement ce facteur. Il pourrait être utile de contrôler l'effet des manipulations successives sur la grandeur moléculaire du nouvel élastomère, surtout dans le cas où il faudrait se prémunir contre des réactions de scission. Mais cette étude est malheureusement réputée pour son caractère aléatoire.

Nous avons pensé que la question des grandeurs moléculaires pourrait peut-être faire l'objet d'une recherche ultérieure. Signalons toutefois que les propriétés mécaniques, liées à la grandeur des macromolécules sont excellentes et donnent à penser que les chaînes carbonées n'ont pas été sensiblement altérées par des scissions.

D'autre part, on peut supposer que les déterminations de

grandeur moléculaire ne nous donneront que des résultats sujets à caution ; en effet, la présence des groupes polaires et même, la réactivité des groupes anhydride risquent d'entraîner des associations gênantes.

5°- Mesure du gonflement du caoutchouc dans les solvants.

On sait que sous l'action de certains réactifs et notamment de certains solvants, aromatiques en particulier, les élastomères subissent un gonflement plus ou moins important aboutissant parfois à la dispersion complète du haut polymère.

La mesure du gonflement (9) permet d'apprécier les modifications présentées par le degré de réticulation de la matière au cours de la vulcanisation ; du point de vue technologique, l'évaluation du gonflement traduit la sensibilité d'un vulcanisat vis-à-vis de divers solvants et donne des indications intéressantes sur ses utilisations éventuelles.

6°- Mesure de l'insaturation.

Afin de préciser le rôle des doubles liaisons dans la réaction et de savoir si elles sont ou non respectées, on a pensé utiliser la détermination de l'indice d'iode (IO).

Après avoir effectué un certain nombre de tentatives, cette méthode s'est révélée inapplicable aux caoutchoucs maléiques. En effet, il était nécessaire, pour effectuer cette mesure, de dissoudre dans le chloroforme les caoutchoucs modifiés. Or, par suite d'une différence de polarité, ces nouveaux élastomères, pour la plupart, se dissolvent très mal dans le solvant préconisé. En conséquence, nous avons essayé un certain nombre de solvants susceptibles de remplir les conditions nécessaires : l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétate de butyle et même le dioxane. Ces solvants, qui ont été suggérés pour les caoutchoucs à polarité élevé, ont donné des résultats discordants et il n'a pas été possible d'effectuer des mesures correctes.

Cependant, la spectrographie infrarouge nous a permis de montrer que nous avons conservé une insaturation notable dans les caoutchoucs maléiques.

7°- Analyse spectrographique infrarouge.

Nous avons tenu à vérifier, en outre, sur le plan fondamental, la réalité de la modification maléique du caoutchouc par une étude spectrographique infrarouge.

Cette méthode nous a permis, en effet, d'avoir une indication précise et irréfutable de la présence des groupes anhydrosucciniques ou carboxyliques et de vérifier l'absence de réactions secondaires éventuelles. De plus, l'examen des spectrogrammes a permis de constater la présence des bandes caractéristiques de l'insaturation.

Nous avons rassemblé sur la figure 1 des spectrogrammes caractéristiques dans l'infrarouge. Ces données spectrographiques ont été obtenues grâce à la collaboration du CERCHAR que nous tenons à remercier pour l'aide qu'il nous a si aimablement accordée.

Ces spectres ont été réalisés de la manière suivante : on a étudié la transmission de la lumière à travers des films de la substance, déposés sur des plaques de sel gemme par évaporation lente d'une solution.

L'étude de ces différents spectres nous montre nettement la présence des groupes anhydride succinique. Ceux-ci ont en effet deux fortes bandes à 1805 et 1870 cm^{-1} . Mais il convient de noter que l'on retrouve, dans le spectre des caoutchoucs maléiques étudiés, la présence également de bandes caractéristiques des CO_2H (absorption à 1720, 1740, 3250 cm^{-1}) sans que ces caoutchoucs aient été soumis pour cela à une hydrolyse préalable.

Dans le cas du caoutchouc maléique hydrolysé ou polycarboxylique, on observe nettement la disparition des bandes caractéristiques de l'anhydride et l'apparition de celles des groupes carboxyliques.

On remarque que la présence d'une bande à intensité moyenne vers 830 cm^{-1} indique qu'une grande partie de l'insaturation subsiste.

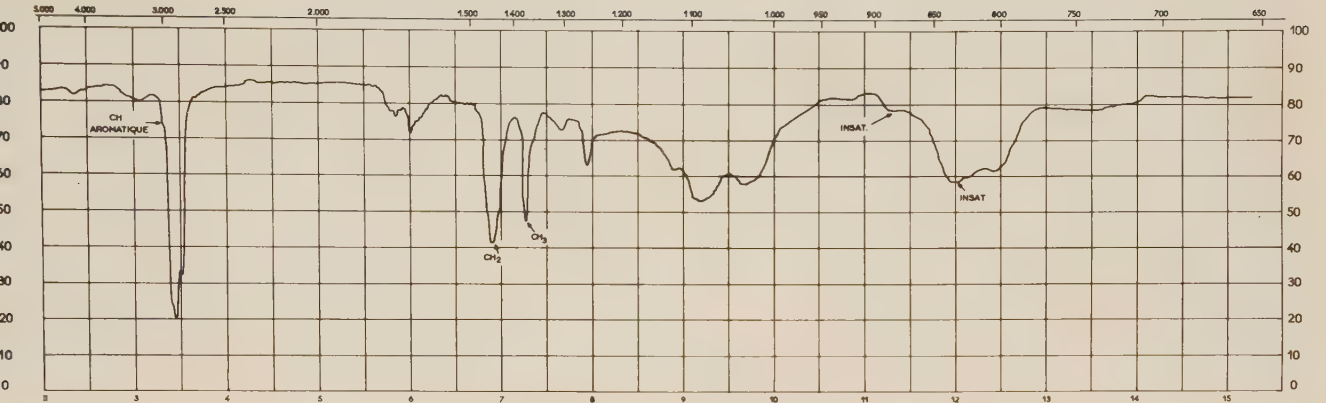
Voici les longueurs d'onde des bandes caractéristiques :

TABLEAU IV.

Insaturation	Groupes carboxyliques	anhydride maléique	Anhydride succinique
830 cm^{-1}	1720 cm^{-1} 1740 " 3250	1790 cm^{-1} 1850 "	1805 cm^{-1} 1870 "

FIGURE 1

CAOUT. NATUREL TÉMOIN



CAOUT ANHYDROSUCCINIQUE

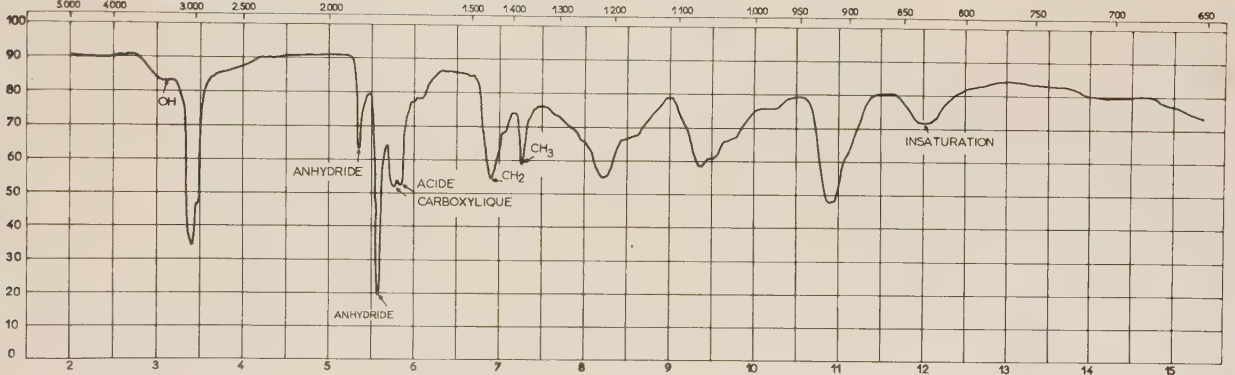
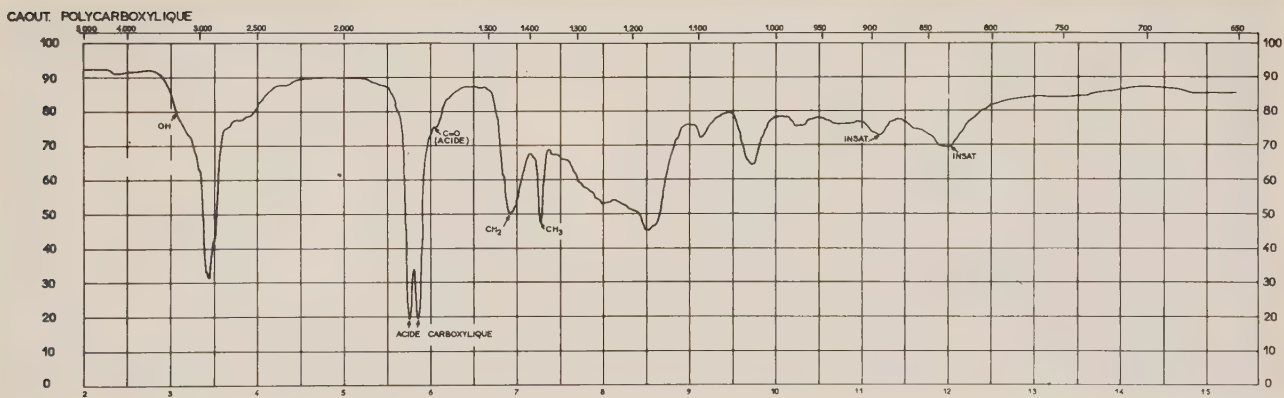
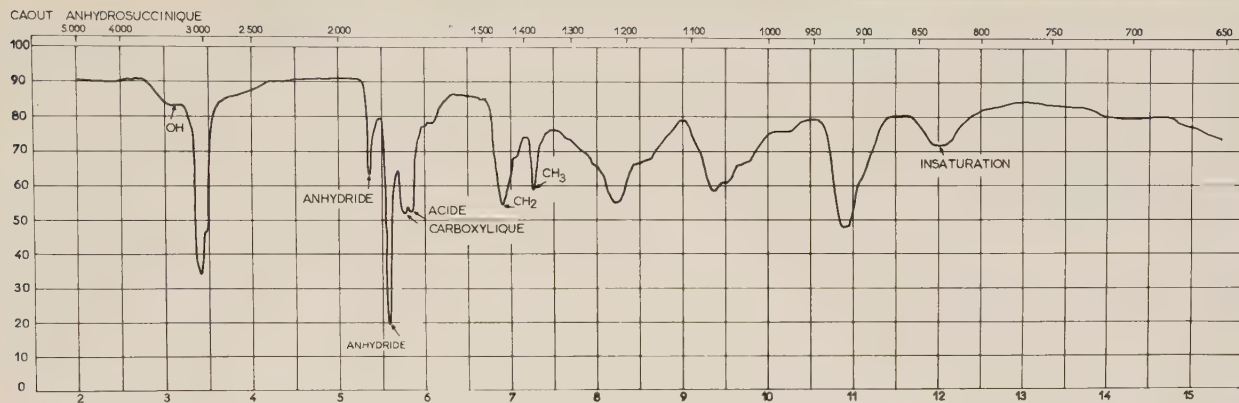


FIGURE 1 (suite)



ETUDE DE LA REACTION CAOUTCHOUC-ANHYDRIDE MALEIQUE.

L'ensemble des travaux bibliographiques, cités précédemment, nous a montré qu'il était possible de rechercher des conditions expérimentales permettant de fixer l'anhydride le long de la chaîne isoprénique sans faire apparaître de réticulations et, si possible, sans causer de scissions, ce qui devrait permettre la conservation des caractères physiques essentiels du caoutchouc.

Pour arriver à déterminer cet ensemble de conditions, nous avons tout d'abord pensé à effectuer ces réactions sur malaxeur ouvert, c'est-à-dire, en phase solide, comme la plupart de nos prédécesseurs l'avaient fait.

A.- REACTION CAOUTCHOUC/ANHYDRIDE MALEIQUE EN PHASE SOLIDE.

Nous avons reproduit les résultats de J. LE BRAS et P. COMPAGNON (11) et vérifié qu'à partir d'une teneur en anhydride de 3 à 4 %, la quantité de caoutchouc gel pouvait atteindre 90 %, ce qui empêche alors toute évaluation analytique de la quantité d'anhydride maléique fixé par suite de sérieuses difficultés rencontrées pour amener les produits obtenus dans un état de pureté analytique.

Nous nous sommes inspirés également des travaux de SNYDER et PAXTON (12) et avons extrapolé leur technique de réaction du copolymère butadiène/styrolène (ou G.R.S.) au caoutchouc naturel. Ces auteurs travaillaient en présence d'inhibiteurs appropriés et à une température élevée, de l'ordre de 180°. Nous avons constaté, dans ces conditions, la formation de caoutchoucs caractérisés par des taux de gel très faibles, malgré la fixation d'une quantité appréciable d'anhydride maléique.

Ce premier point acquis nous a donc incité à étudier les conditions de la réaction et, en particulier, l'action des inhibiteurs (nature et quantité) qui semblent avoir une influence à la fois sur les réactions de pontage et sur celles de scission.

1°- Nature et quantité des inhibiteurs.

A partir d'une technique arbitraire, nous avons étudié certains de ces inhibiteurs. Ils ont été choisis parmi des phénols (Ionol), des amines (P.B.N.A.), des

produits de condensation amine-cétone (aminox), des phosphites organiques (polygard).

Ils ont été pris séparément ou par deux, dans la proportion totale de 10 % par rapport au caoutchouc, les conditions du malaxage étant identiques pour chaque essai : plastification du crêpe pendant 5 mn vers 40°, incorporation des inhibiteurs en 8 mn. vers 20°, incorporation de l'anhydride en 20 mn environ vers 40° et chauffage pendant 15 mn. vers 170-180°.

Nous avons constaté que les protecteurs de type phénol ou phosphite semblent peu efficaces ; on a en effet, en leur présence, une proportion importante de caoutchouc gel (32 %). En revanche, les mélanges binaires phénol/amine ont une action marquée, puisqu'ils ne conduisent qu'à 5 % de caoutchouc gel. Cependant, l'association qui nous a paru la plus favorable est constituée par :

- 2,6 - ditertiobutyl-4-méthyl-phénol (Ionol) 5 %
- produit de condensation amine/acétone (Aminox) 5 %

Elle donne en effet seulement 3,4 % de caoutchouc gel. C'est donc cette dernière combinaison d'inhibiteurs qui sera notre système protecteur type tout au long de ce travail, quel que soit le mode opératoire envisagé.

On doit remarquer également que, lorsque l'on augmente la proportion d'inhibiteurs, les quantités de caoutchouc et d'anhydride restant constantes, le taux de caoutchouc gel diminue légèrement ; toutefois, on doit noter que les fortes proportions (20 % d'inhibiteur) communiquent aux mélanges un aspect poisseux dû à la migration des antioxygènes.

2°- Etude de la réaction.

Comme dans le cas de la recherche d'un système type d'inhibiteurs, nous avons étudié l'influence de quelques facteurs susceptibles de conditionner le déroulement de la réaction, celle-ci étant toujours réalisée par malaxage du caoutchouc sec, en présence du système protecteur précédemment adopté.

a) Incorporation de l'anhydride au caoutchouc.

Le réactif, par suite d'une différence de polarité par rapport au caoutchouc, pénètre très dif-

ficilement au sein de l'élastomère. La quantité d'anhydride maléique que l'on peut incorporer vers 20° au caoutchouc, sur malaxeur ouvert, est faible. La température optimale semble se situer vers 40-45°, l'anhydride se sublimant ensuite vers 52°. Pour améliorer le rendement de la réaction, qui est toujours faible à la température de réaction à laquelle on opère (180°), il apparaît nécessaire d'introduire dans le caoutchouc des doses élevées d'anhydride ; pour cela, on doit faire subir à l'élastomère une forte plastification vers 45°, ce qui permet, dans ces conditions, d'incorporer jusqu'à 150 % en poids d'anhydride au caoutchouc.

b) Variation du gel en fonction de la quantité

d'anhydride incorporée.

Pour une quantité donnée d'inhibiteurs, on a constaté que le taux de gel croît avec la quantité d'anhydride incorporée. On voit en effet, d'après les chiffres indiqués au tableau V, que ce taux augmente rapidement au-delà d'une certaine teneur du mélange en anhydride et peut atteindre 27 % dans le cas d'une addition de 150 grs. d'anhydride à 100 grs. de caoutchouc.

TABEAU V.

Influence de quelques facteurs de la réaction sur la
teneur en caoutchouc gel.

- Température : 170-180°
- Durée : 15 mn. sur malaxeur ouvert.

Inhibiteurs (Aminox+Ionol) pour 100 grs. de caoutchouc	Anhydride maléique incorpo- ré pour 100 grs. de caoutchouc	Température d'incorpora- tion sur ma- laxeur ouvert	Caoutchouc gel après réaction en %.
4	32	40-42°	3,9
8	constant	constant	3,5
10			3,4
15			3,2
20			2,5
4	5	40-42°	2,5
constant	10	constant	2,5
	15		2,7
	32		3,9
	80		18
	150		27

c) Critique de la méthode.

Lors de nos premières recherches sur l'étude de la réaction caoutchouc/anhydride maléique, nous avons cherché à faire réagir directement le caoutchouc naturel à l'état sec avec l'anhydride en utilisant comme réacteurs des malaxeurs à cylindres ouverts.

On a bien constaté qu'une réaction avait lieu et qu'il se fixait de l'anhydride sur le caoutchouc, mais il est difficile de combiner chimiquement plus de 3 à 4 % d'anhydride maléique dans ces conditions.

A titre indicatif, voici 2 exemples de la teneur en anhydride fixé par des caoutchoucs maléiques obtenus par réaction sur malaxeur (15 mn., 180°).

Anhydride incorporé pour 100 grs. de caoutchouc.	% anhydride fixé d'après détermination de l'oxyg. par microcombust
16	1,8
32	3,2

Les résultats obtenus en anhydride combiné prouvent que l'usage du malaxeur à cylindres ne convient pas comme moyen d'accomplir la réaction désirée. En effet, l'expérience montre que, si l'on fait varier la dose d'anhydride incorporé de 30 à 150 % par rapport au caoutchouc, la proportion de réactif fixé est sensiblement constante.

En outre, ce procédé ne permet pas de contrôler les quantités de réactif en présence, au cours de la réaction, par suite de la sublimation de quantités importantes d'anhydride maléique ; la reproductibilité des expériences n'est donc pas satisfaisante.

Pour toutes ces raisons, nous avons pensé qu'il était indispensable d'envisager un autre mode opératoire permettant de rassembler un ensemble de preuves expérimentales établissant les conditions

optima de la réaction, tout en maintenant les impératifs que nous nous sommes fixés, c'est-à-dire en évitant la formation de ponts intermoléculaires et les scissions de chaîne.

Pour atteindre le but fixé, nous avons été conduits, comme l'avait déjà fait A. DELALANDE (13) pour l'étude de la N-méthylimide maléique, à effectuer les réactions en solution, c'est-à-dire dans les conditions les plus favorables à une étude rigoureuse.

B.- REACTION CAOUTCHOUC/ANHYDRIDE MALEIQUE : REACTION EN SOLUTION.

Nous inspirant des conditions envisagées pour la réaction en phase solide, nous les avons appliquées à la réaction effectuée en solution, en tubes scellés.

Les premières expériences sur l'étude de la réaction en solution ont été réalisées sans prendre de précautions spéciales, c'est-à-dire que la réaction s'effectuait, soit en présence de l'oxygène atmosphérique, soit ensuite en présence d'oxygène pur.

Après avoir réalisé une étude systématique de la réaction à 180°, nous avons constaté rapidement que l'oxygène avait un effet néfaste, d'une part sur la fixation de l'anhydride sur le caoutchouc et d'autre part, sur le degré de réticulation du nouvel élastomère. En effet, nos expériences aboutirent à la conclusion que la réaction est très sensible à la présence de traces d'oxygène qui diminuent de façon appréciable le rendement en anhydride combiné, tout en augmentant la teneur en gel, ces inconvénients étant d'autant plus importants que la réaction s'effectuait en présence d'oxygène pur.

Un point essentiel, déjà pressenti par différents auteurs venait donc d'être confirmé : celui de l'action parasite de l'oxygène.

En conséquence, il était nécessaire que toutes les expériences ultérieures fussent effectuées en l'absence d'oxygène. On éliminerait par là même un facteur particulièrement gênant dont l'action est pratiquement impossible à contrôler avec quelque précision. C'est pour cette raison que nous avons utilisé l'azote R afin de réaliser l'ensemble de nos expériences sous atmosphère inerte.

1°- Conditions opératoires.

Pour l'ensemble de nos expériences, nous avons réalisé la réaction en tube scellé, sous vide poussé, après balayages répétés du tube par de l'azote privé de traces d'oxygène. Le caoutchouc utilisé est toujours pris sur le même lot particulièrement propre de crêpe pâle. Ce dernier est malaxé quelques minutes à froid, puis dissout dans un solvant aromatique (xylène, chloronaphtalène) à l'abri de l'oxygène.

La concentration en caoutchouc rapportée au solvant peut varier de 5 à 20 % selon les expériences ; l'anhydride maléique est introduit dans cette dissolution à des doses variant de 25 à 400 % par rapport au caoutchouc. Ces proportions d'anhydride peuvent paraître excessives ; cependant le rendement de la réaction n'étant pas très élevé à certaines températures, elles étaient nécessaires pour obtenir des substances susceptibles d'être analysées avec le maximum de sécurité et de précision.

Enfin on ajoute aux réactifs en présence un système inhibiteur constitué par une égale proportion de 2-6 ditertio-butyl-4-méthyl-phénol et d'un produit de condensation amine-acétone, substances connues pour leur effet antioxygène. On verra plus loin (tableau VII) que, dans certains cas, la réaction peut être conduite en l'absence de ces antioxygènes et donner malgré cela des caoutchoucs modifiés à faible teneur en gel.

Il nous est également apparu que, en faisant varier de 1 à 10 % la quantité d'antioxygènes utilisés, les différences observées sur le taux de caoutchouc gel sont minimales.

2°- Etude de la réaction à 180° C.

Dans cette première partie, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier la quantité d'anhydride maléique susceptible de se fixer au caoutchouc au cours du temps, la température de réaction étant constante : 180°C.

Pour réaliser ces réactions, nous avons fait varier les quantités d'anhydride incorporées au caoutchouc (celles-ci sont, dans les présentes expériences, de l'ordre de 25 - 50 - 100 - 200 - 400 %) et d'autre part, nous avons envisagé des temps de réaction s'échelonnant de quelques minutes jusqu'à plusieurs heures.

Il faut signaler qu'au cours de ces essais, la concentration en caoutchouc a été fixée arbitrairement à 7 %.

Comme L. DELALANDE, R. SNYDER et H. PAXTON l'avaient constaté, l'anhydride maléique réagit difficilement sur le caoutchouc quand on opère à une température inférieure ou égale à 150° C. C'est ce qui explique que nous ayons adopté cette température de 180° C, celle-ci semblant, d'après les auteurs, être la plus favorable pour remplir les conditions de la réaction.

Quant à la durée de la réaction, celle-ci varie dans la majorité des expériences de 30 mn. à 180 mn. En effet, il est inutile de prolonger la réaction au-delà de 3 h., car nos expériences ont montré que la teneur en caoutchouc gel augmente nettement, tandis que le taux d'anhydride fixé ne progresse alors que faiblement.

On a indiqué dans le tableau VI la variation de la quantité d'anhydride maléique combiné, en fonction de la durée de réaction, pour diverses teneurs initiales en anhydride. Les valeurs indiquées (en % par rapport au nouvel élastomère) sont calculées d'après les déterminations du pourcentage d'oxygène.

Comme on peut le constater d'après ces résultats, le rendement de la réaction rapporté à l'anhydride mis en oeuvre n'est pas élevé : il est ordinairement de 6 - 10 %. L'anhydride en excès est donc en quantité très importante, mais il est dispersé dans les liqueurs de précipitation et de lavage et, par suite, difficile à doser avec précision.

TABLEAU VI

Quantité % d'anhydride maléique combiné en fonction de la durée de réaction à 180°C pour diverses teneurs initiales en anhydride maléique.

(Réaction effectuée en absence d'oxygène)

Durée de réaction A.M. incorp. pour 100 g de crêpe blanc	En présence d'inhibiteurs						Sans inhibiteurs					
	30 minutes		60 minutes		120 minutes		180 minutes		30 mn	60 mn	120 mn	180 mn
	O ₂	K	O ₂	K	O ₂	K	O ₂	K	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂
25	1,3	1,5	2,1	1,7	1,9	1,9	2,6	2,4	1,2	1,3	1,4	3
50	1	1,3	1,3	1,7	3,2	3,2	3,6	3,5	1,2	0,9	2,7	3,3
100	1,4	2	3,3	3,3	4,6	4,5	9,6	8,9	1,2	2,5	6	8,5
200	2,3	2,8	3,1	3,6	9,6	8,9	13,7	12,9	1,1	2,1	10	17
400	5,3	5,6	5,4	5,7	15	14,4	21,5	18,4	4,7	7,2	11,7	15,9

N.B. : Les valeurs indiquées dans les colonnes O₂ correspondent à la détermination de l'oxygène par microcombustion et dans les colonnes K par l'indice de méthylate de potassium.

Nous avons consigné, sur les figures 2 et 3, les pourcentages d'anhydride fixé ; elles permettent de calculer les rendements dans les divers cas. D'après la forme des courbes on pourrait penser, comme nous l'avons dit précédemment, qu'il suffit de prolonger le temps de chauffage pour améliorer le rendement ; en réalité, on ne peut pas profiter de cette possibilité par suite de l'augmentation du caoutchouc gel.

La détermination du caoutchouc gel (tableau VII) permet de compléter les données analytiques précédentes et d'avoir une indication sur le degré de réticulation du caoutchouc.

TABLEAU VII.

Variation du taux de caoutchouc gel.

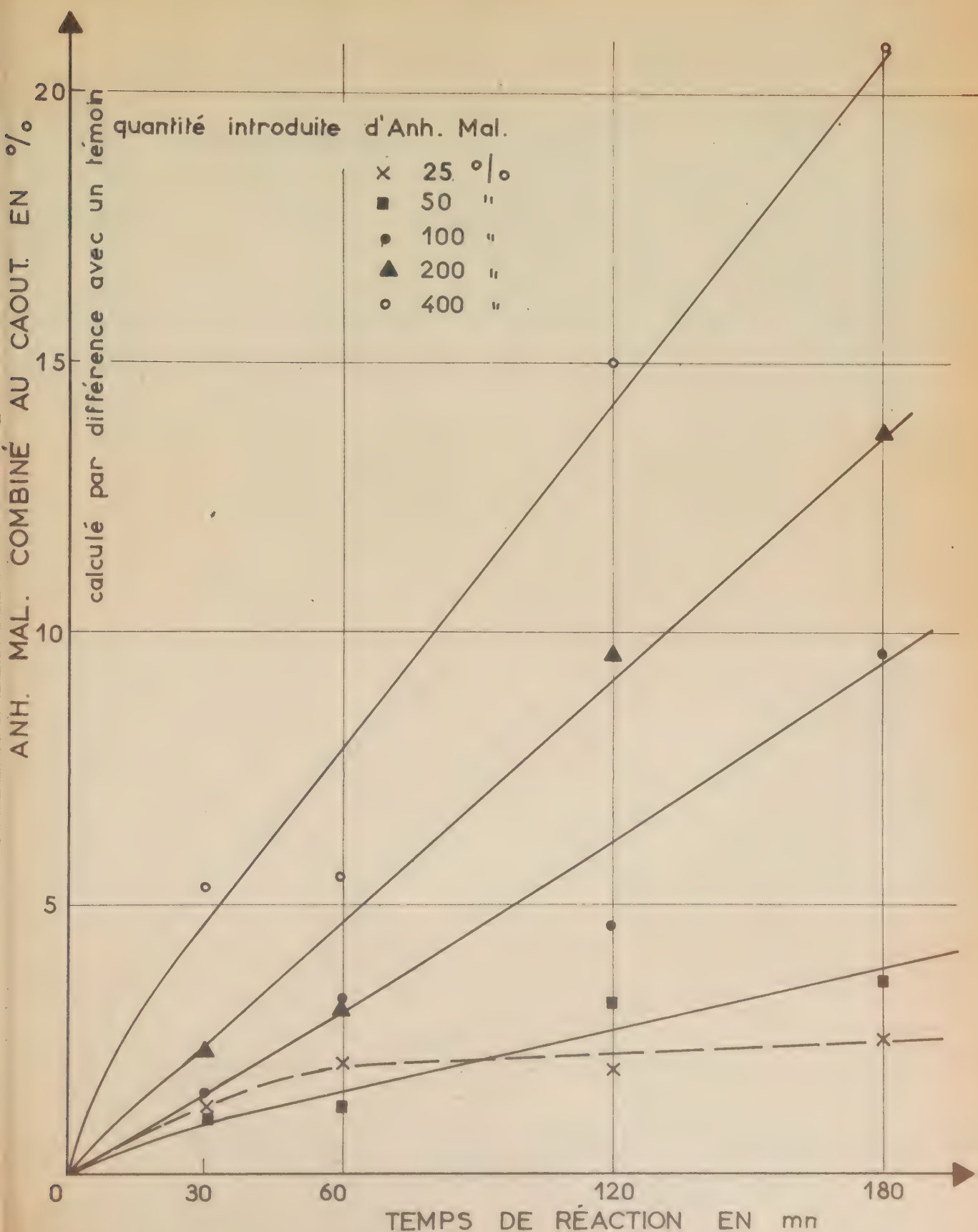
(réaction effectuée en l'absence d'oxygène à 180° C)

Durée de réaction Quantité d'anhy- dride incor- pr. 100 g. crêpe blanc	30 mn.		60 mn.		120 mn.		180 mn.	
	A	S	A	S	A	S	A	S
25	1,2	2,5	1,2	3,7	1,2	3,9	1,8	4,7
50	1,2	2,7	1,2	4	1,3	4,2	2	5
100	1,2	3	1,2	4,7	1,5	4,5	2	5,8
200	1,5	4	1,6	6	2,3	8	2,8	8,8
400	1,5	4,5	2,2	11	2,8	29	3,5	40

N.B. Les indications A et S signifient respectivement "avec inhibiteurs" et sans "inhibiteur".

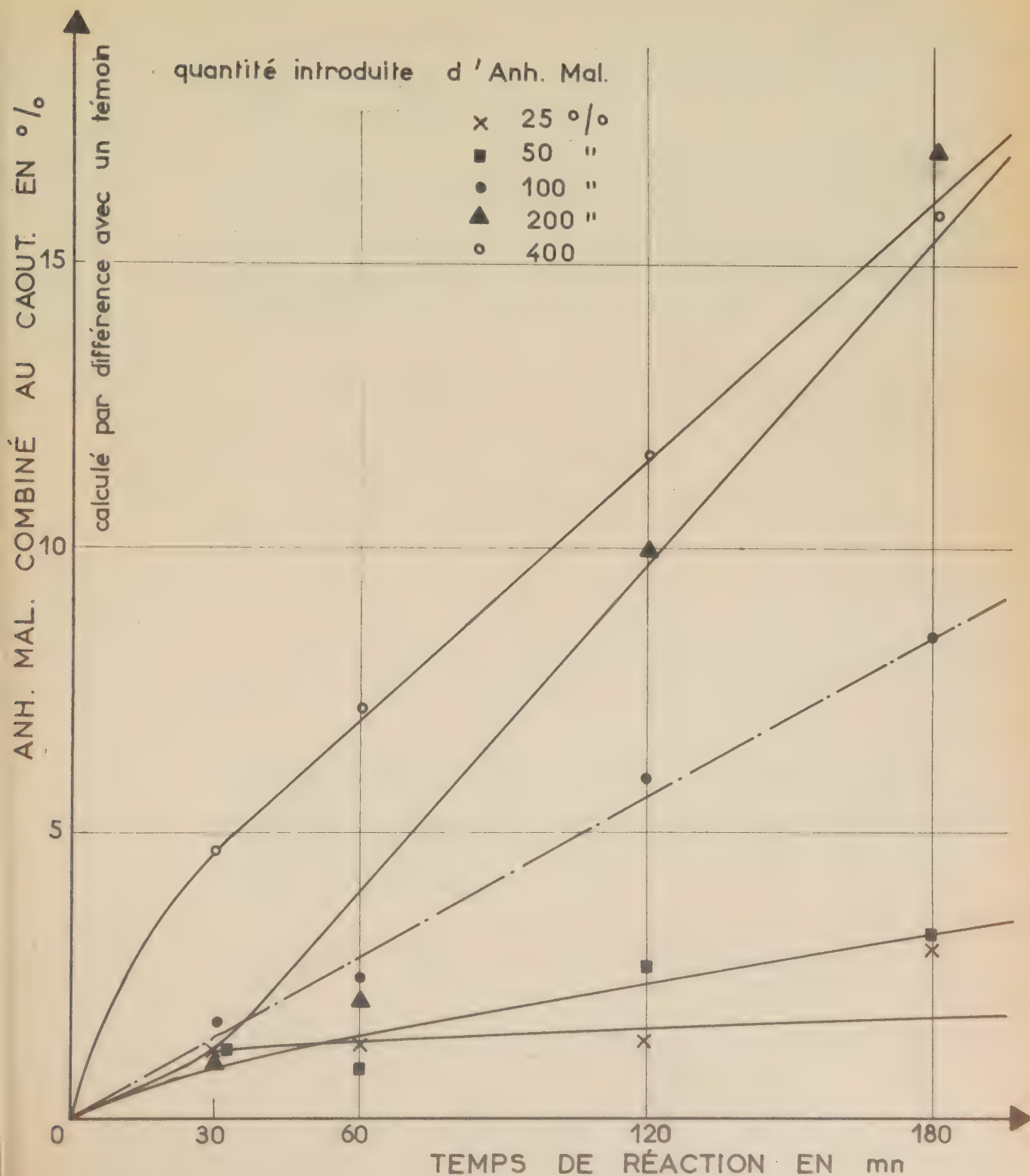
ANHYDRIDE MALEÏQUE COMBINÉ EN FONCTION DU TEMPS DE
RÉACTION EFFECTUÉE EN ABSENCE D'OXYGÈNE ET EN PRÉ-
SENCE D'INHIBITEURS -

FIG. 2



ANHYDRIDE MALÉIQUE COMBINÉ EN FONCTION DU TEMPS DE RÉACTION A 180°C - RÉACTION EFFECTUÉE EN ABSENCE D'OXYGÈNE ET D'INHIBITEURS -

FIG. 3



Les résultats obtenus, représentés graphiquement sur les figures 4 et 5, semblent bien indiquer dans l'ensemble que les ponts intermoléculaires créés durant la réaction sont rares. Ainsi, pour un temps de chauffage de 3 h., à la température de 180° C., en présence d'inhibiteurs mentionnés précédemment, le taux de gel ne dépasse pas 3,5 %. En l'absence des inhibiteurs, le pourcentage de gel est sensiblement plus élevé, surtout lorsque la réaction est effectuée avec des proportions élevées d'anhydride maléique.

Pour ces premières expériences, nous avons donc pu établir sur des données analytiques précises et nombreuses, la réalité d'une réaction maléique du caoutchouc naturel, effectuée sensiblement sans pontage, scission ou cyclisation et conduisant à des substances qui sont, comme nous le verrons par la suite, douées de propriétés physiques ou chimiques nettement différentes de celles du caoutchouc naturel.

D'autre part, l'analyse spectrographique infrarouge permet à ce propos de constater que les bandes caractéristiques de l'anhydride maléique ont totalement disparu et sont remplacées par les bandes de l'anhydride succinique.

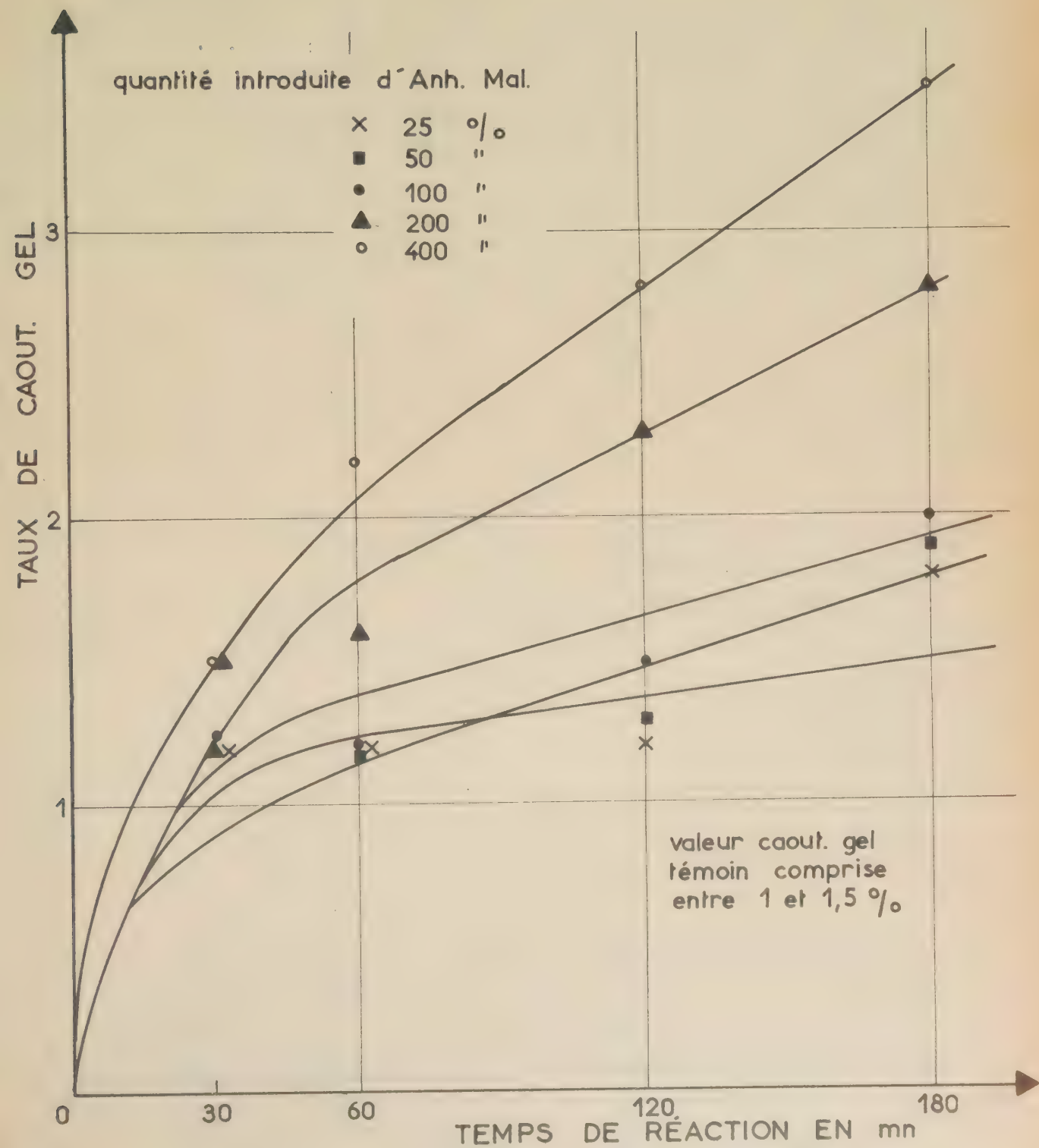
Mais, s'il a été nécessaire de rechercher la fixation de quantités importantes d'anhydride afin de donner toujours le maximum de netteté aux déterminations analytiques, il n'en reste pas moins vrai que le rendement de la réaction rapporté à la quantité d'anhydride mise en jeu, reste relativement faible et ne dépasse guère 10 %. C'est la raison pour laquelle nous avons pensé, compte tenu de ces premiers résultats, pouvoir améliorer très sensiblement ce rendement en opérant à température plus élevée.

En effet, les expériences citées dans ce chapitre mettent en lumière qu'il est nécessaire d'apporter à la réaction une quantité d'énergie thermique importante, puisque la réaction n'est appréciable qu'à partir de 180° . Ceci laisse présumer que le rendement de l'opération, qui était inférieur à 10 %, peut être amélioré par une élévation de température.

Il est évident, d'autre part, que cette élévation de température risque d'amener des transformations des chaînes isopréniques. C'est, en définitive, la détermination du domaine où la réaction de fixation de l'anhydride maléique est la plus favorable que nous allons maintenant étudier.

TAUX CAOUT. GEL EN FONCTION DU TEMPS DE RÉACTION
A 180°C - RÉACTION EFFECTUÉE EN ABSENCE D'OXYGÈNE
ET EN PRÉSENCE D'INHIBITEURS -

FIG. 4

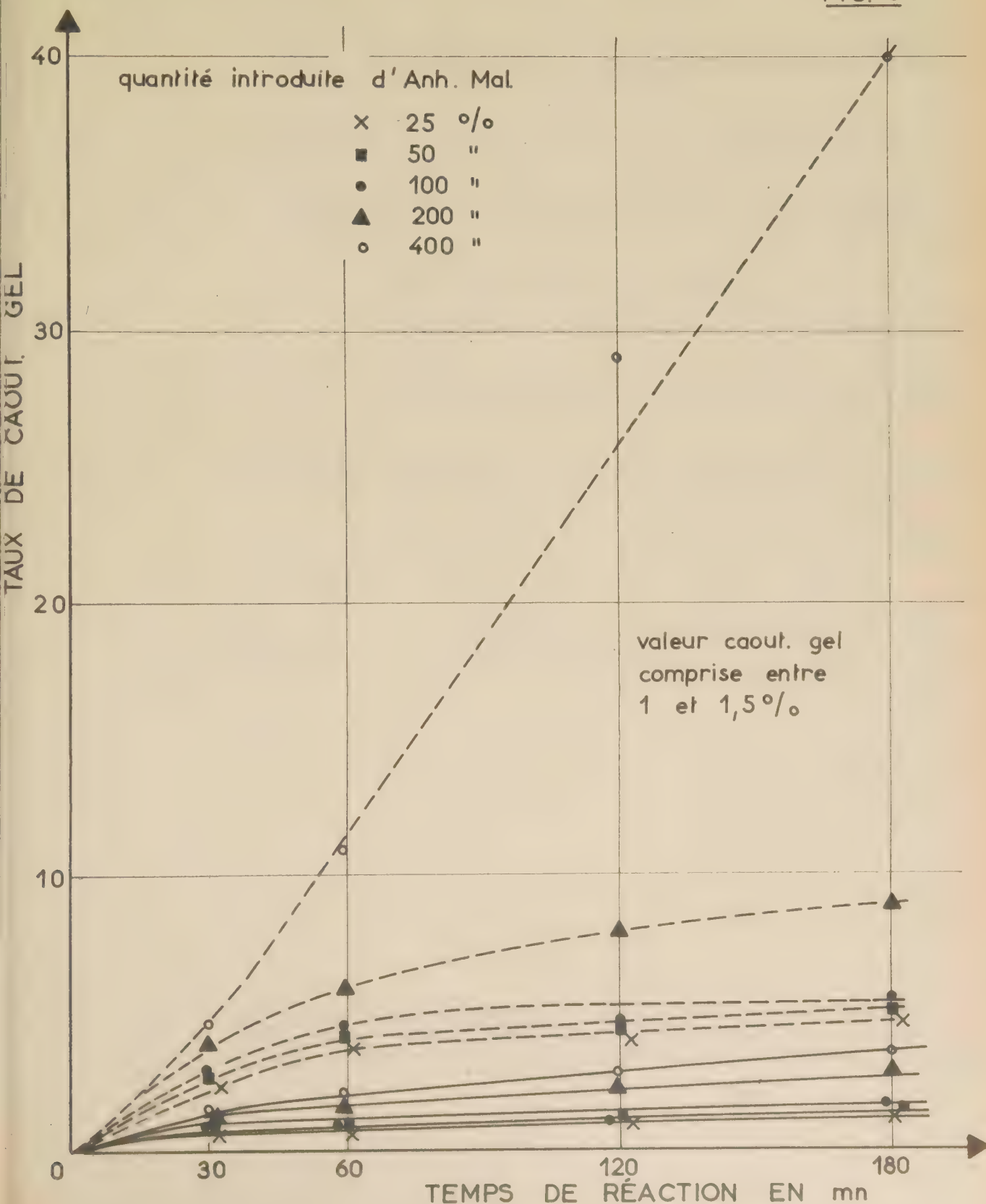


TAUX DE CAOUT. GEL EN FONCTION DU TEMPS DE RÉ- ACTION A 180° C.

réaction effectuée en
absence d'oxygène

{ ----- sans inhibiteurs
 ----- avec "

FIG. 5



Dans cet esprit, il apparaît nécessaire de compléter l'étude de l'influence de la température par celle de l'influence de la durée de réaction.

En effet, cette dernière doit, à priori, augmenter le rendement, mais la probabilité pour qu'apparaissent des réactions parasites s'accroît.

De même, l'augmentation de la concentration en anhydride maléique peut jouer un rôle analogue.

3° - Etude de la réaction à des températures supérieures à 180 °C.

a) Réaction entre 180 et 220°C.

Nous avons adopté les conditions expérimentales suivantes :

- solution chloronaphtalénique * de caoutchouc à 7% en poids ;
- quantité d'anhydride maléique introduite pour 100 grs. de crêpe : 25 - 50 - 100 - 200 - 400 % ;
- durée de réaction (fixée arbitrairement) : 180 mn. ;
- température de réaction : 180° - 200° - 220°C.

Les résultats sont consignés dans le tableau VIII. et sur la figure 6.

* N.B. le chloronaphtalène a été utilisé en raison de son point d'ébullition élevé (Eb. : 259°). Ce solvant permet de travailler en tubes scellés en toute sécurité.

ANHYDRIDE MALÉIQUE COMBINÉ EN FONCTION DE LA TEM-
PÉRATURE DE RÉACTION_

FIG. 6

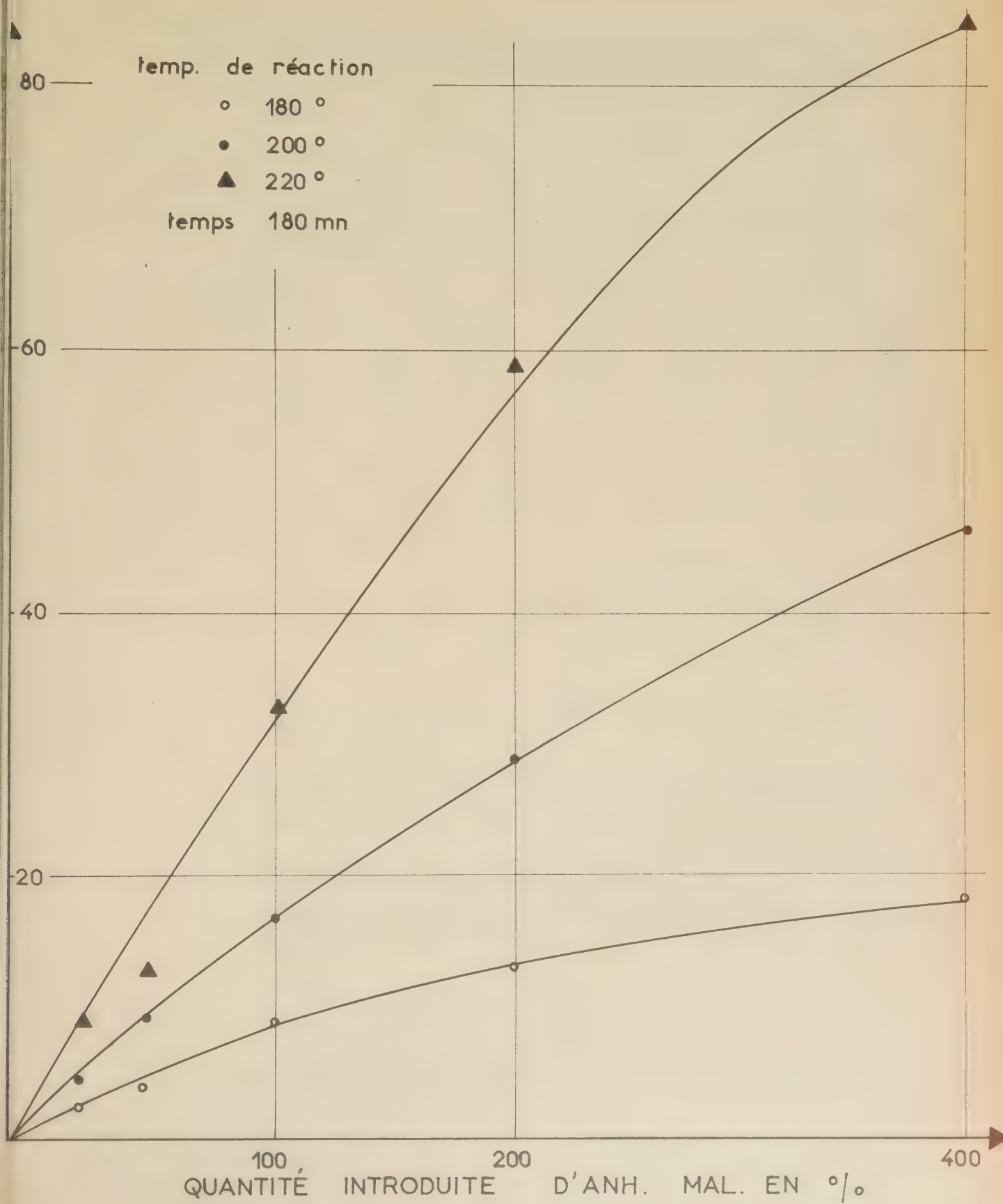


TABLEAU VIII.

Quantité % d'anhydride maléique combiné en fonction de la température de réaction. Durée de réaction : 180 mn.

(réaction effectuée en l'absence d'oxygène)

Quantité A.M. incorporé pour 100 g. de crêpe Tempé- rature de réaction	25 %		50 %		100 %		200 %		400 %	
	A.M.	c/c gel	A.M.	c/c gel	A.M.	c/c gel	A.M.	c/c gel	A.M.	c/c gel
180 ° C.	2,4	1,8	3,5	2	6,9	2	12,9	2,8	18,4	3,5
200° C.	4,8	2,8	9	2,8	17	3,9	28,7	5,4	46,3	12
220 ° C.	9,7	4	13,1	5,9	32,5	12	58,6	52	85,2	80

L'examen de ce tableau fait ressortir un certain nombre de faits :

- la fixation de l'anhydride maléique est fonction de la température ainsi que de la concentration en anhydride incorporé au départ ;
- le rendement de l'opération, c'est-à-dire la quantité d'anhydride maléique fixé par rapport à la quantité de réactif introduite au départ, est manifestement influencé par l'élévation de la température ;
- il peut atteindre, dans certains cas : 38 % ;
- la formation de caoutchouc gel est sensible à l'élévation de la température et la quantité d'anhydride mise en jeu.

b) Influence de la durée de réaction à 220°C.

Les conditions expérimentales sont identiques à celles exposées précédemment. Par contre, nous avons opéré à une température constante de 220° pour des temps compris entre 10 et 180 mn. (tableau IX et figure 7)

TABEAU IX.

Quantité d'anhydride maléique combiné en
fonction du temps de réaction à 220°C.

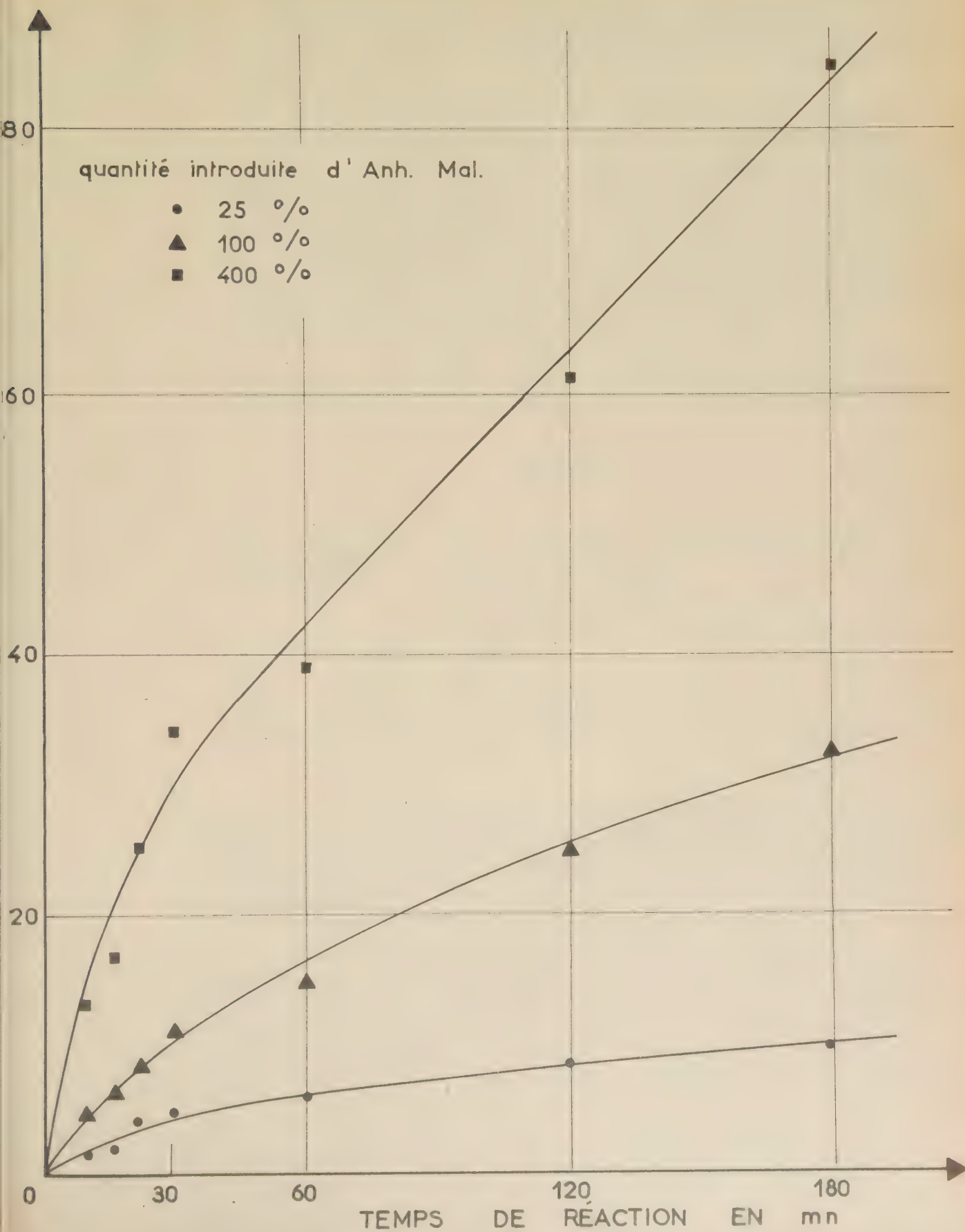
Quantité d'a- nhydride pr. 100 g. de crêpe Durée de Réaction à 220°C.	25%		100%		400%	
	A.M.	Gel	A.M.	Gel	A.M.	Gel
10 mn.	1,9	1,5	5,2	2,2	14,8	2,4
15 mn.	2,3	-	6,5	-	16,9	2,7
20 mn.	4,2	-	8,8	2,4	25,8	3,6
30 mn.	5,2	2,1	11,5	-	54	4,5
60 mn.	5,8	-	15	2,9	33,3	5,2
120 mn.	8,5	2,4	25	3,8	61	6,7
180 mn.	9,7	2,4	32,5	12	85,2	8,0

L'ensemble de ces résultats permet de remarquer que :

- 1- la durée de la réaction a une influence très nette sur le rendement de la réaction, c'est-à-dire que, pour une quantité donnée d'anhydride maléique incorporé au départ, le taux d'anhydride maléique fixé augmente en fonction du temps.

ANHYDRIDE MALÉIQUE COMBINÉ EN FONCTION DU TEMPS
DE RÉACTION A 220 °C _

FIG. 7



- 2- La formation de caoutchouc gel, qui n'apparaît qu'à des concentrations importantes en anhydride incorporé au départ, semble se développer avec une rapidité remarquable au-delà d'une certaine durée de réaction.

c) Influence de la concentration à 220°C.

Cette étude a été entreprise en vue de préparer des quantités plus importantes de caoutchouc maléique. En effet, la concentration adoptée pour les expériences précédentes (7 % caoutchouc) nécessite la manipulation de proportions élevées de solvant : pour éviter cet inconvénient, nous avons examiné l'influence de la concentration d'un mélange comprenant 25 parties d'anhydride maléique pour 100 grs. de crêpe.

Le tableau X et la figure 8 résument ces différents résultats ainsi que les conditions opératoires.

TABLEAU X

Température de réaction à 220°C.	Concentration caoutchouc % par rapport au solvant.					
	4%	5%	7%	10%	15%	20%
A.M. combiné en %	3,4	3,6	5,3	6,3	8	8,9

Nous avons pu constater que l'élévation de la concentration provoque une augmentation du taux d'A.M. fixé et, corrélativement, du rendement. Toutefois, il faut préciser que les produits obtenus avec des concentrations supérieures à 15 % présentent une certaine dégradation qui rend malaisée la purification.

Bien qu'il soit difficile d'acquérir une certitude sur le mécanisme de cette dégradation, nous pensons que la viscosité des solutions contenant plus de 15 % de caoutchouc empêche un dégazage correct et qu'en conséquence, l'oxygène peut être tenu responsable des perturbations constatées. En outre, on peut penser

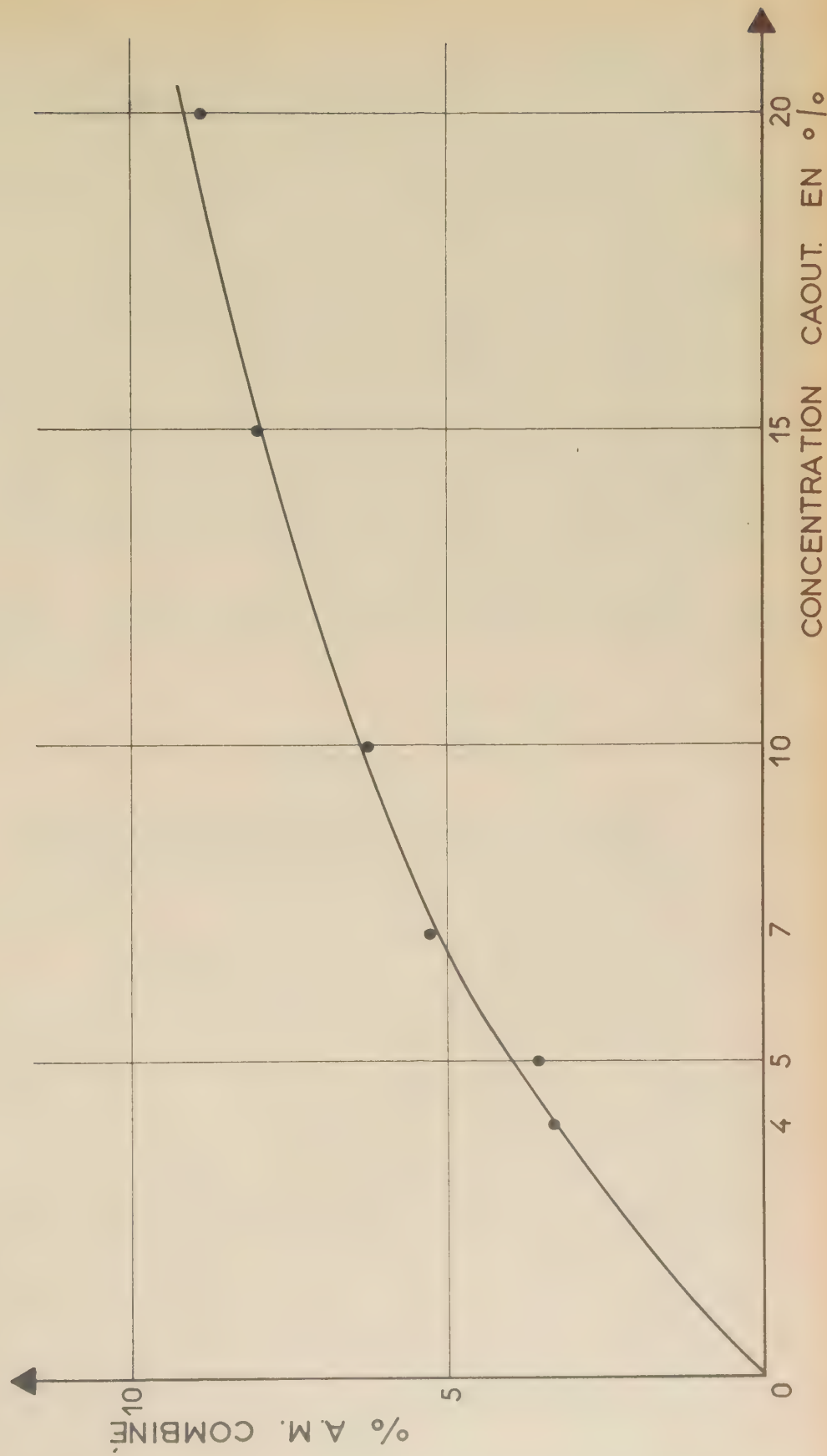
CAOUTCHOUC

temp. de réaction : 220°

temps : 30 mn

quantité introduite d'Anh. Mal. : 25 %

FIG. 8



que les échanges thermiques se font plus difficilement et que des surchauffes locales peuvent se produire en raison de l'état de la solution.

d) Réaction à des températures supérieures

à 220°C.

Nous avons essayé de reproduire les mêmes réactions à 230°C. et 240°C. Il faut signaler qu'il est alors pratiquement impossible de dépasser une durée de réaction de 30 mn., sinon les produits obtenus sont sérieusement dégradés. Il en résulte que la purification ultérieure est délicate, faussant ainsi les déterminations analytiques. De plus, cette dégradation traduit une augmentation des scissions qui masque d'éventuelles réactions de réticulation. On se trouve donc dans un cas peu intéressant, d'autant que pour des temps de réaction très courts, les rendements ne sont pas excellents.

Les résultats obtenus jusqu'à 30 mn. sont rassemblés dans les tableaux XI et XII et sur les figures 9 et 10.

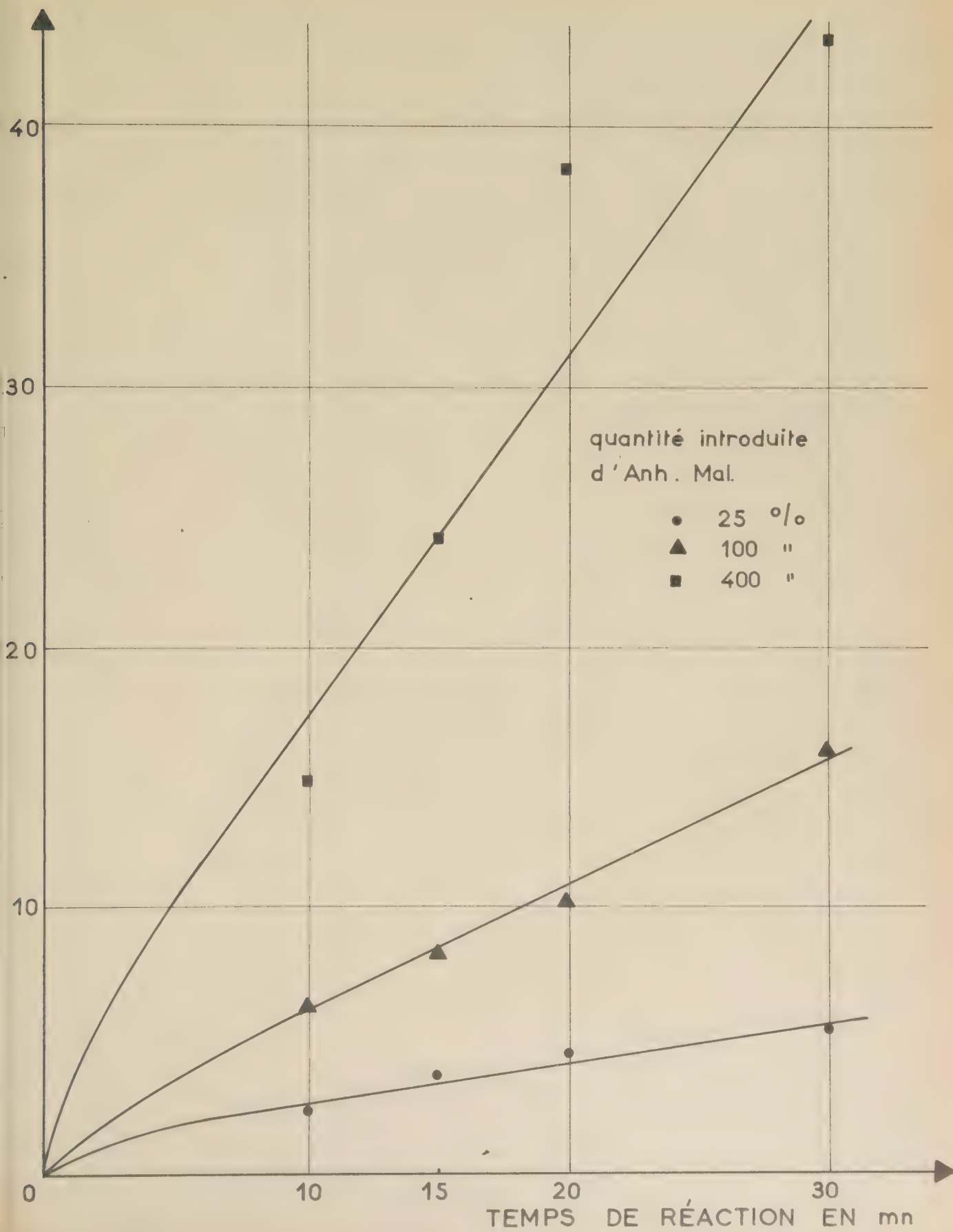
TABEAU XI

Quantité % d'anhydride maléique combiné
en fonction de la durée de réaction à 230°C.

Durée de réaction à 230°C.	A.M. incorporé pour 100 g. de crêpe	25 %	100%	400%
		A.M	A.M	A.M
10 mn.		2,3	6,2	15
15 mn.		3,8	8,1	24,2
20 mn.		4,4	10,1	38,5
30 mn.		5,2	16	43,4

ANHYDRIDE MALÉIQUE COMBINÉ EN FONCTION DU TEMPS
DE RÉACTION A 230° C _

FIG. 9



ANHYDRIDE MALÉIQUE COMBINÉ EN FONCTION DU TEMPS
DE RÉACTION A RÉACTION A 240°

FIG. 10

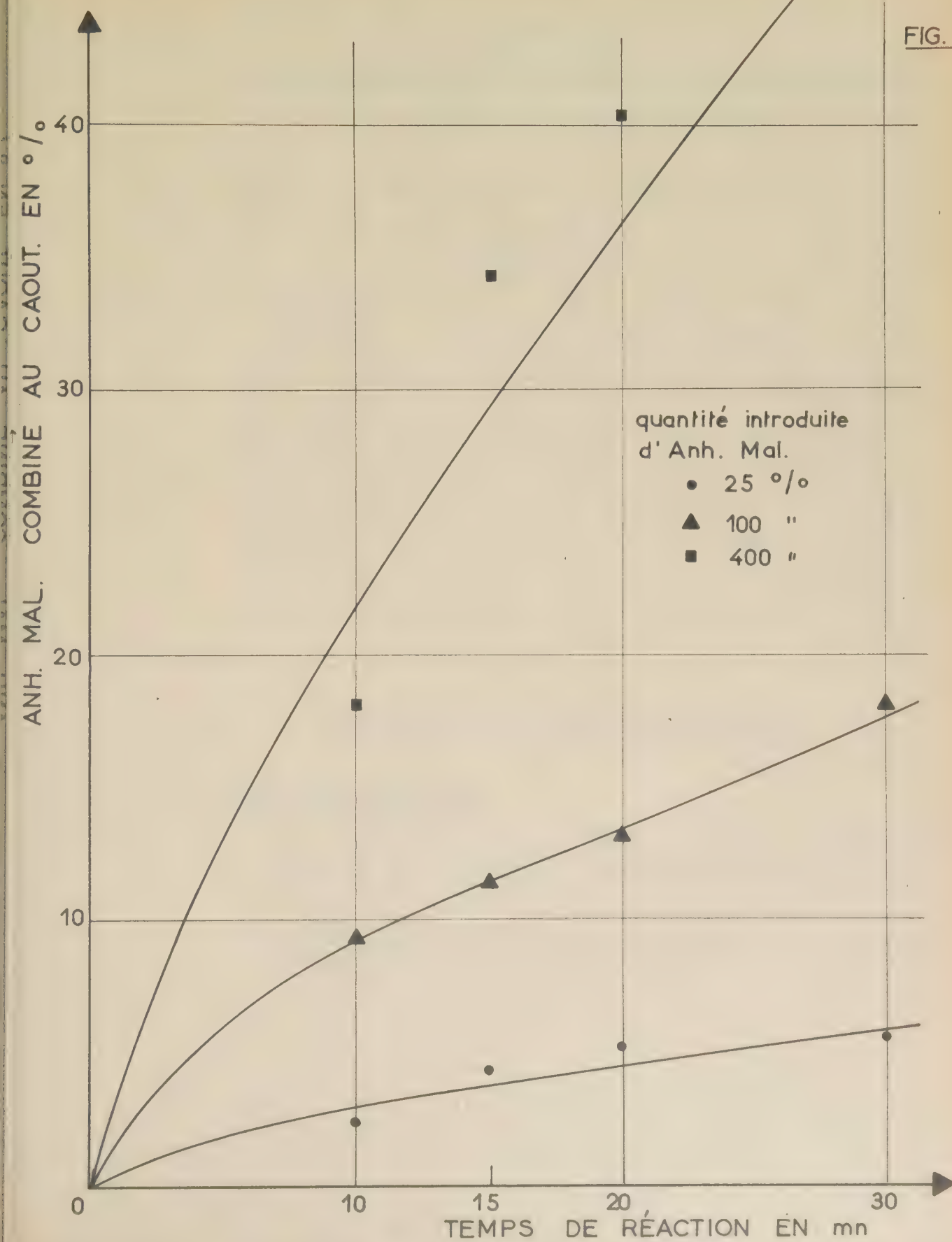


TABLEAU XII.

Quantité% d'anhydride maléique combiné en fonction
de la durée de réaction à 240°C.

A.M incorporé pour 100 g. de crêpe durée de réaction à 240°C.	25 %	100%	400%
	A.M	A.M	A.M
10 mn.	2,4	9,1	18
15 mn.	4,2	11,1	34,2
20 mn.	5,1	13	40,5
30mn.	5,5	18	48,3

PROPRIETES DES CAOUTCHOUCS MODIFIES

A.- PROPRIETES CHIMIQUES.

Les propriétés chimiques des caoutchoucs maléiques découlent de celles des acides organiques.

On peut donc envisager des réactions, soit avec des réactifs monofonctionnels, soit avec des réactifs polyfonctionnels.

I°- Action des réactifs monofonctionnels

a) Action des alcools et des amines

L'estérification par l'alcool benzylique s'obtient facilement en chauffant au reflux une solution toluénique ou benzylique * de caoutchouc maléique en présence d'un excès de réactif. La réaction a été faite avec divers types de ce caoutchouc, mais nous nous limiterons ici à l'exemple d'une substance contenant environ 1 groupe anhydrosuccinique pour deux maillons isopréniques (tableau XIII). De même l'amidification par l'aniline est obtenue d'une façon analogue et donne un polyanilide (tableau XIII).

Ces deux caoutchoucs obtenus en petites quantités, mais avec un rendement à peu près quantitatif, sont apparemment peu différents du caoutchouc maléique, c'est-à-dire qu'ils se présentent sous forme de masses caoutchoutiques brunâtres et assez plastiques.

Du point de vue analytique, l'examen spectrographique U.V. permet de détecter dans les deux cas précités les bandes caractéristiques des noyaux aromatiques.

A la suite de cette première détermination, nous avons voulu calculer le nombre de groupes anhydrosucciniques affectés par les réactions d'estérification et d'amidification. Toutefois, il est bien évident que les chiffres que nous allons citer n'ont d'autre prétention que de prouver la réalité de la réaction et ne sauraient être pris en valeur absolue.

Au cours d'une expérience préalable, une difficulté analytique s'est révélée : le dosage d'oxygène par microcombustion, dosage très précis par lui-même, semble être en défaut et ne permet pas de définir l'importance de la réaction. En effet, le calcul théorique montre que, dans le cas envisagé, la teneur en oxygène varie entre 11 % pour le témoin et 10,4 % pour le caoutchouc totalement estérifié, alors que l'analyse indique 9,3 %.

Dans ces conditions, la détermination de l'oxygène n'a pas de valeur démonstrative ; aussi, a-t-

* N.B. Les caoutchoucs renfermant beaucoup d'anhydride combiné ont permis, par suite de leur solubilité dans l'alcool benzylique, de réaliser l'estérification au sein même de ce solvant.

on ou recours au dosage des groupes anhydride ou carboxyle libres, avant et après estérification, en utilisant la méthode par indice de méthylate. Une quantité connue de caoutchouc maléique est placée dans un volume connu d'alcool benzylique. L'indice de méthylate est déterminé avant réaction sur une prise donnée de cette solution. Le reste de cette solution est chauffé au reflux pendant 3 heures, puis, après refroidissement, on détermine à nouveau l'indice de méthylate de potassium sur une prise identique à la précédente. La différence entre les deux indices permet alors de calculer le nombre de fonctions acides qui ont réagi.

La même opération a été effectuée dans le cas de l'aniline et les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XIII.

TABEAU XIII.

Caractéristiques analytiques de dérivés du caoutchouc maléique.

Type de dérivés	méthodes analytiques	% anhydride maléique fixé	Nombre de groupes A.M. pour 100 isoprène .	Nombre de fonctions carboxyliques.		Nombre de fonctions carboxyliques ayant réagi.
				avant réaction	après réaction	
Caoutchouc maléique (témoin)	-microcombustion -méthylate de potas.	43.4	43	86	-	-
Ester benzylique	méthylate de potassium	-	43	86	45	41
Anilide	méthylate de potassium	-	43	86	20	66

Dans le cas d'un caoutchouc contenant 43 groupes anhydrosucciniques, soit 86 fonctions susceptibles d'être estérifiées pour 100 motifs isopréniques, les résultats obtenus par l'action du méthylate à froid indiquent que 45 fonctions carboxyliques n'ont pas été estérifiées. On peut donc en déduire que 41 fonctions au moins ont été estérifiées, car il n'est pas possible que le méthylate de potassium provoque l'hydrolyse de quelques groupes esters, même à froid.

b) Hydrolyse

Sous l'action d'une grande quantité d'eau, les caoutchoucs maléiques sont hydrolysés et donnent des caoutchoucs polycarboxyliques. L'hydrolyse n'est ni aussi facile, ni aussi rapide qu'on pourrait le supposer, du fait de l'incompatibilité de la solution toluénique de caoutchouc avec l'eau ; elle est toutefois plus aisée avec les caoutchoucs renfermant beaucoup d'anhydride maléique fixé par suite de leur grande solubilité dans les solvants polaires.

Nous avons pu néanmoins préparer en petites quantités plusieurs types de caoutchouc à diverses teneurs en groupements CO_2H -. Nous avons résumé, dans le tableau XIV, les valeurs analytiques obtenues pour un caoutchouc maléique hydrolysé renfermant 20 groupes anhydrosucciniques.

TABIEAU XIV.

Caractéristiques analytiques du caoutchouc et du dérivé polycarboxylique

Nature des élastomères analysés	C%	N%	%	Nombre de groupes anhydrosuc. pr.100 isoprène
caoutchouc maléique initial	80.3	11.1	11.0	20
caoutchouc polycarboxylique	72.5	10.5	15.0	-



La présence des CO_2H est confirmée par l'analyse spectrographique infrarouge. Il convient d'ailleurs de remarquer que plusieurs des caoutchoucs maléiques étudiés permettent déjà de détecter des bandes caractéristiques des CO_2H , sans qu'on les ait soumis à une réaction d'hydrolyse spéciale.

2°- Action des réactifs polyfonctionnels.

Les caoutchoucs maléiques réagissent avec les diols, tel le propane-diol, et aussi avec les polyols : glycérol, pentaérythritol, mannitol, et même avec les glucides : glucose, saccharose, en donnant par chauffage à sec une transformation analogue à celle obtenue par la vulcanisation du caoutchouc, tandis qu'en solution on observe une gélification plus ou moins rapide et plus ou moins nette selon la compatibilité du réactif avec la solution.

Les diamines, telle l'héxaméthylène diamine, et les polyamines en général, déclenchent les mêmes phénomènes, mais avec encore plus de netteté. Les diisocyanates agissent également d'une façon très énergique, spécialement en solution.

3°- Action de l'eau et des oxydes métalliques.

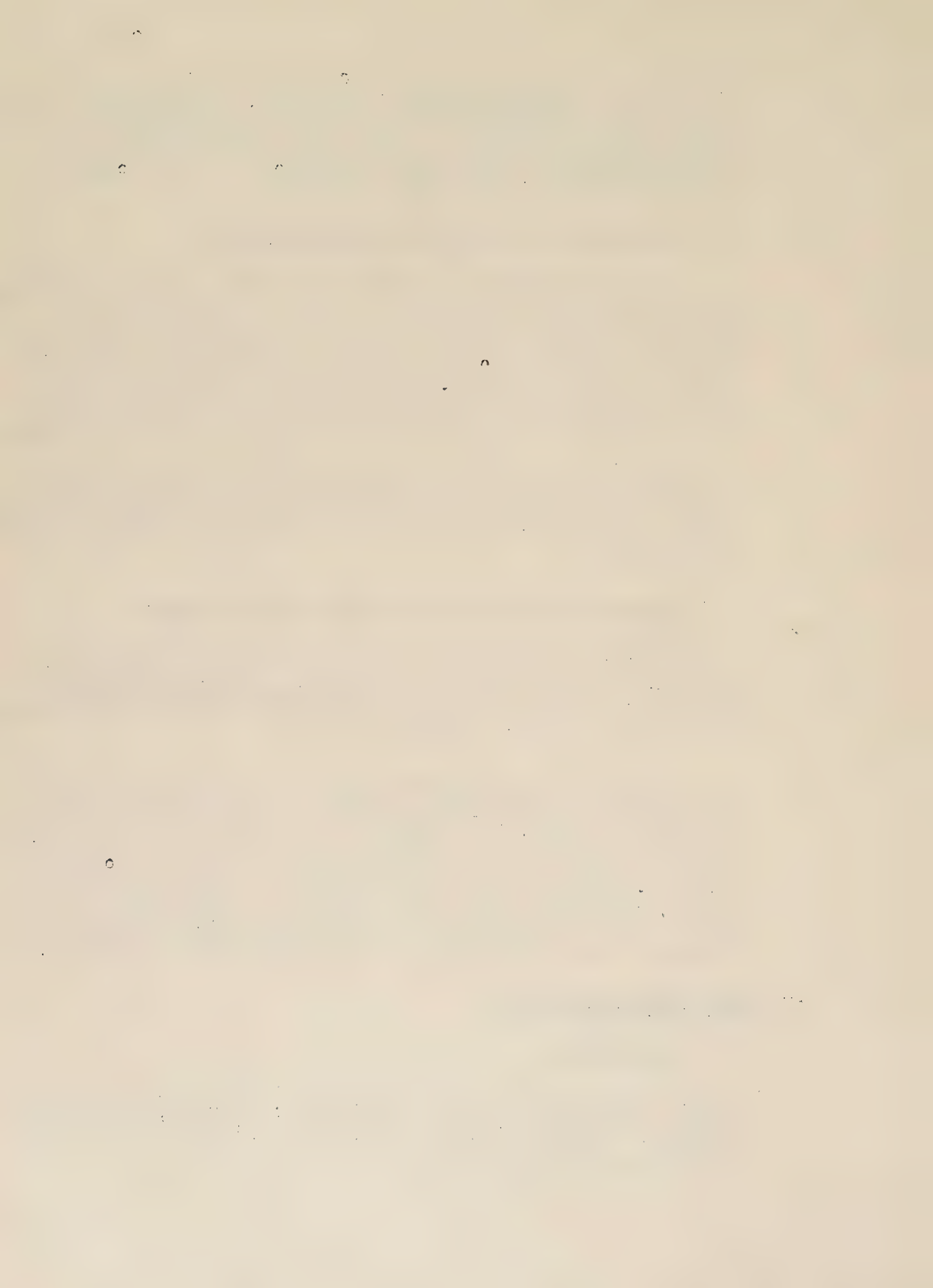
Comme dans le cas du polyéthylène chlorosulfoné (hypalon) les caoutchoucs maléiques peuvent être réti-
fiés grâce à la présence de faibles quantités d'eau. Ainsi, l'indice de consistance MOONEY d'un tel caoutchouc cru humide augmente fortement.

Encore plus caractéristique est l'action des oxydes de zinc ou de magnésium. Incorporé sur malaxeur à un caoutchouc maléique renfermant par exemple 7 % d'anhydride combiné, l'oxyde de zinc à la dose de 5% par rapport à la gomme est suffisamment actif pour produire à 140°C. une vulcanisation absolument nette conduisant à des propriétés mécaniques égales ou supérieures à celles que l'on peut obtenir pour les vulcanisats classiques à base de soufre et d'accélérateurs organiques.

B.- PROPRIETES PHYSIQUES.

1°- Solubilité.

On sait que la solubilité du caoutchouc (non vulcanisé) dans les solvants organiques : benzène, toluène, essence, hexane, etc..., constitue l'une de ses caractéristiques essentielles.



Or, une des propriétés qui caractérise le mieux l'introduction dans la macromolécule hydrocarbonée de groupements fonctionnels fortement oxygénés est l'apparition d'une solubilité nouvelle dans certains solvants, en particulier les solvants polaires.

Le tableau XV^{*} schématise bien cette remarquable modification de solubilité qui se produit au fur et à mesure que le taux d'anhydride fixé augmente, celui-ci développant une solubilité très appréciable dans la méthyléthylcétone et l'acétate de butyle, lesquels sont sans action sur le caoutchouc naturel. En revanche, l'hexane, qui est un bon solvant du caoutchouc naturel, ne dissout pas le caoutchouc maléique.

^{*} N.B. A titre indicatif, nous avons fait figurer dans ce tableau un caoutchouc maléique préparé sans inhibiteur, dans des conditions conduisant à un degré élevé de réticulation, ce qui entraîne, comme on peut le constater, une insolubilité dans tous les solvants.

Solubilités de quelques caoutchoucs maléiques

SOLVANT	Benzène	Hexane	Méthyl- éthyl- cétone	Acétate de butyle	Alcool isoamy- lique	Dioxane	Méthyl- isobutyl- cétone	Acétate d'éthyle	Ethyl cello solvé
Témoin : Hydrocarbure caoutchouc naturel	S	S	I	I	I	I	I	I	I
Caoutchouc maléique : <u>5 % AM combiné</u> Réaction avec inhibiteurs.	S	I	PS	LS	I	LS	LS	I	I
Caoutchouc maléique : <u>10 % AM combiné</u> Réaction avec inhibiteurs.	S	I	LS	S	I	S	S	LS	I
Caoutchouc maléique : <u>20 % AM combiné</u> Réaction avec inhibiteurs.	PS	I	TS	TS	LS	S	TS	TS	I
Caoutchouc maléique : <u>16 % AM combiné</u> Réaction sans inhibiteurs.	I	I	I	I	I	I	I	I	I

I : insoluble S : Soluble PS : peu soluble TS : très soluble LS : légèrement soluble

2°- Gonflement dans les solvants.

On a mesuré le gonflement maximum d'un caoutchouc maléique vulcanisé renfermant diverses proportions d'oxyde de zinc et de noir renforçant (tableau XVI). Les valeurs comparatives du caoutchouc naturel figurent dans le tableau XVII. L'ensemble de ces résultats est consigné sur les figures 11, 12, 13 et 14.

Les gonflements maxima du caoutchouc maléique, comparés à ceux du Perbunan et du caoutchouc naturel, sont rassemblés dans le tableau XVIII.

La comparaison avec le Perbunan montre que le caoutchouc 7% A.M. possède un taux de gonflement du même ordre de grandeur vis-à-vis des solvants aromatiques, mais le Perbunan est nettement supérieur en ce qui concerne la tenue aux hydrocarbures aliphatiques.

TABEAU XVI.

Variation du gonflement d'un caoutchouc maléique vulcanisé en fonction de la quantité d'oxyde de zinc et de la charge renforçante

(Noir I.S.A.F.)

Solvant	Température d'immersion
Toluène	21°C. ⁺ 2

Nature de l'élastomère	% d'anhydride combiné	Système de vulcanisation	Noir I.S.A.F. (en poids pr. 100 g. du nouvel élastomère.	Gonflement GV% Maximum 24 h.
Caoutchouc maléique (en solution)	7 %	ZnO : 5 %	-	278
		H.M.T.: 3 %	20 %	235
			40 %	190
		ZnO : 10 %	-	270
		H.M.T.: 3 %	20 %	216
			40 %	195
		ZnO : 20 %	-	250
		H.M.T.: 3 %	20 %	206
			40 %	136

TABLEAU XVII.

Variation du gonflement d'un caoutchouc naturel vul-
canisé en fonction de la quantité de charge renforçante

(Noir I.S.A.F.)

Solvant	Température d'immersion
Toluène	21°C. ⁺ 2 - 2

Nature de l'élastomère.	Système de vulcanisation	% Noir I.S.A.F. (en poids pr.100g de l'élastomère)	Gonflement GV % Maximum 24 h
Caoutchouc Naturel	(Santocure 1%) (Soufre 2,5 %	-	335
		20 %	280
		40 %	220



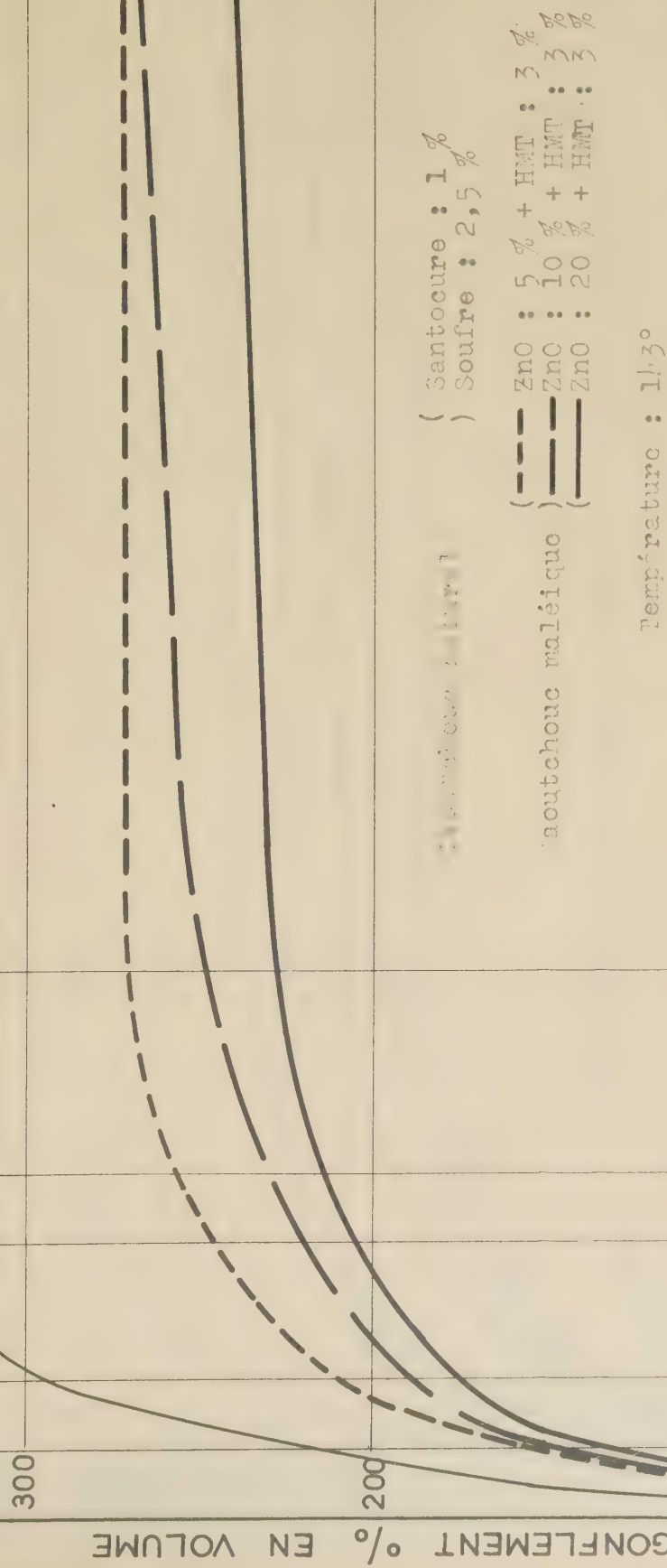
Variation du gonflement en fonction de la nature des caoutchoucs
avec ou sans charge renforçante

(Noir I.S.A.F.)

Solvents		Température d'immersion
essence	toluène	
		21° + 2

		Gonflement GV %					Maximum 24 heures	
Nature de l'élastomère	Caoutchouc naturel	Caoutchouc maléique 7 % A.M.	Caoutchouc maléique 24 % A.M.	Perbunan	Caoutchouc naturel + 40 % ISAF	Caoutchouc maléique 7 % A.M. + 40 % ISAF	Caoutchouc maléique 24 % A.M. + 40 % ISAF	Perbu + 40 % ISAF
Essence C	152	127	71	1	95	87	41	0
Toluène	335	278	186	230	210	190	114	104

FIG. 11



Solvant : toluène
 Gonflement : 100 %

TEMPS EN HEURES

FIG. 12

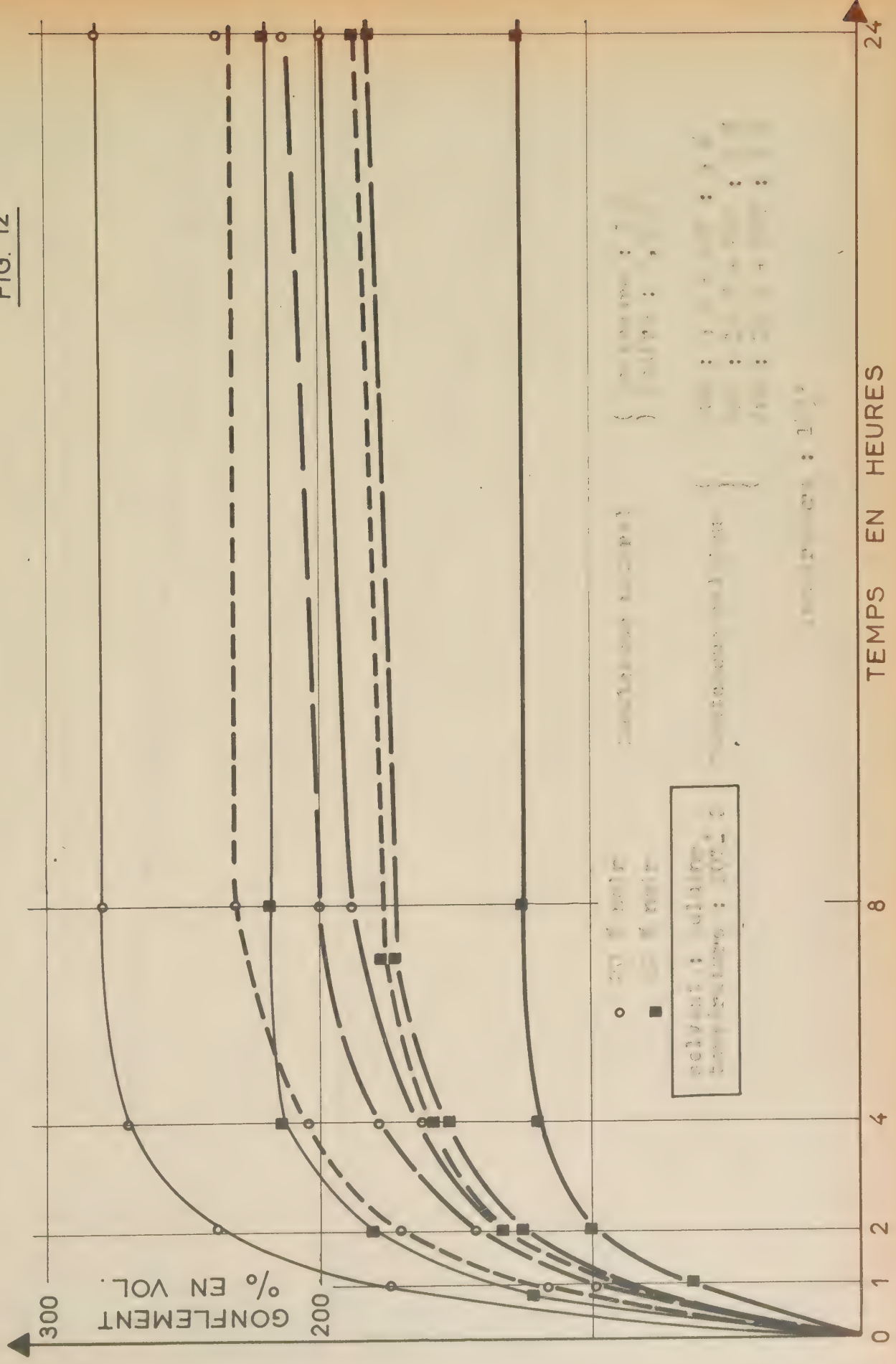


FIG. 13

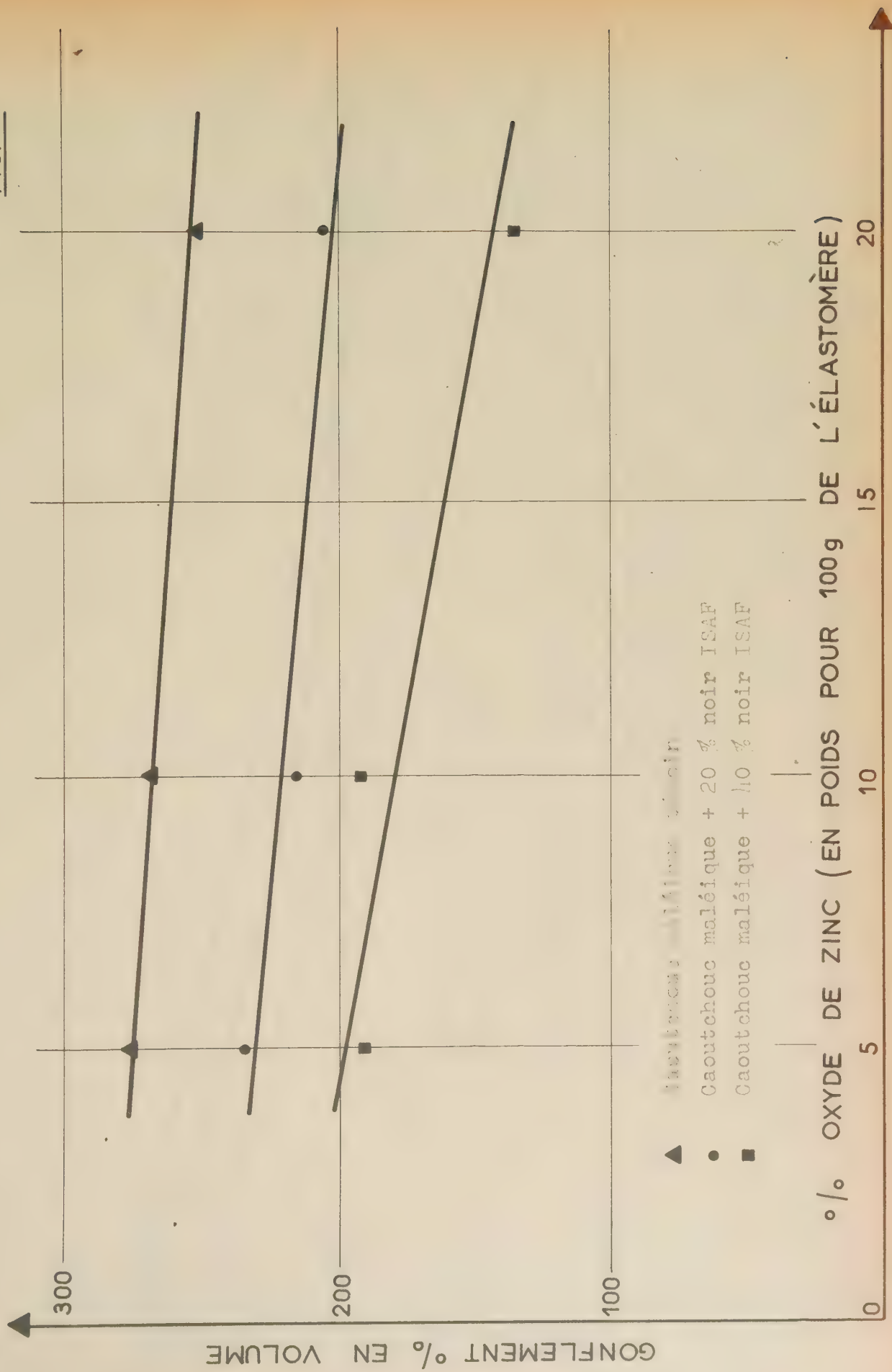
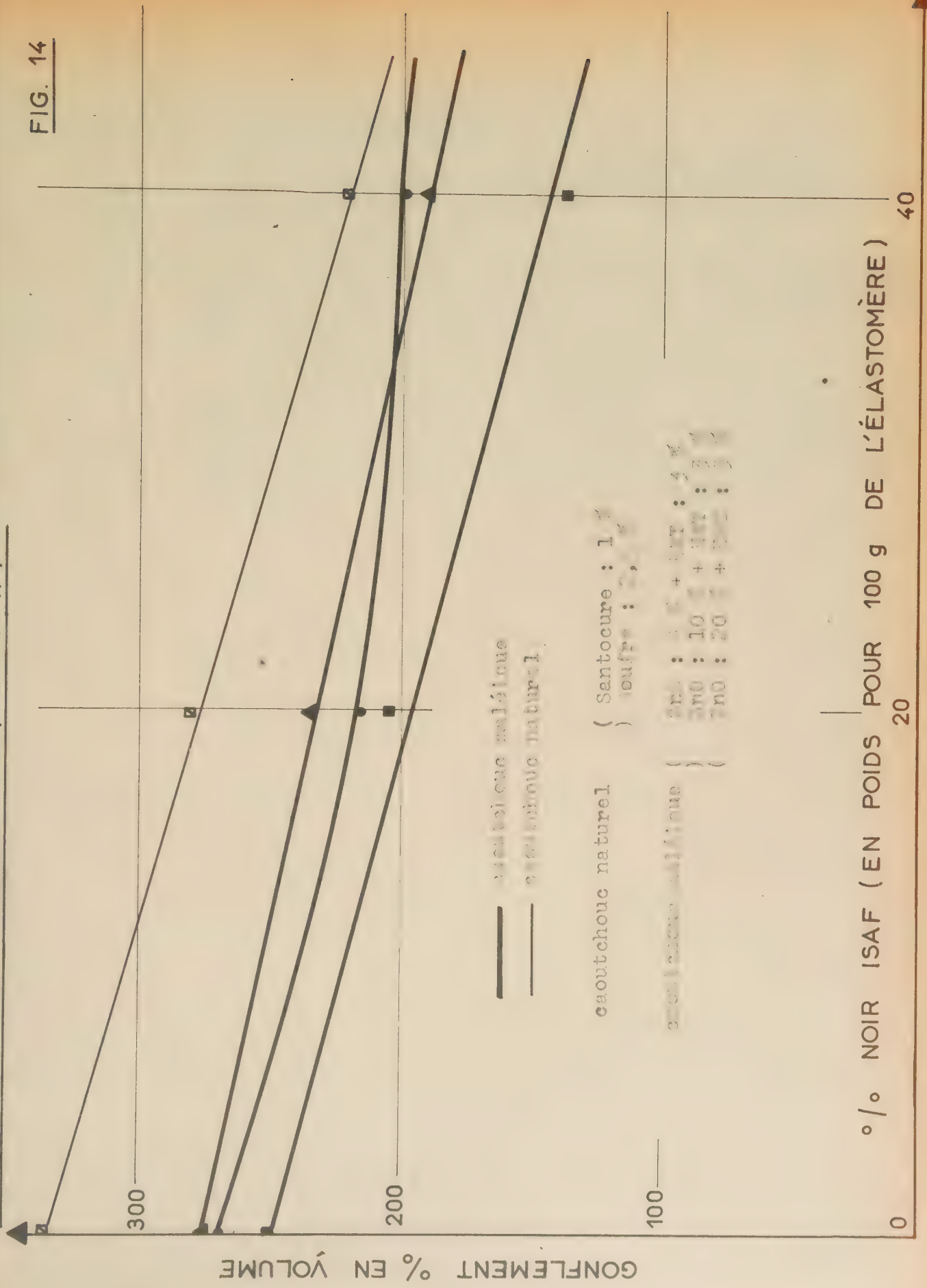


FIG. 14



% NOIR ISAF (EN POIDS POUR 100 g DE L'ÉLASTOMÈRE)

20

40

3°- Moments dipolaires.

A cette suite de constatations, nous devons ajouter l'étude des propriétés diélectriques de quelques caoutchoucs modifiés qui ont été effectués par les laboratoires de physique de l'I.F.C.

Une telle suite de déterminations de pertes diélectriques, réalisée à des fréquences et des températures variables, permet en général de révéler aisément la présence de groupements polaires.

Or, il ressort des essais effectués que la polarité des groupes anhydride ou carboxyle n'intervient en aucune façon sur ces pertes diélectriques, ce qui implique, à l'échelle moléculaire, que les dits groupements sont dans l'impossibilité de tourner autour de l'axe carbone-carbone qui les relie à la chaîne isoprénique.

REFERENCES.

- (1) R.G. B'CON et E.H. F'RMER - Proceedings Rubber Techn. Confer., Londres, 1938, p. 256.
- (2) J. LE BR'S et P. CO'P'GNON - Bull. Soc. Chim. (5), 11, 553 (1944).
- (3) A. DEL'LANDE - Rev. Gén. Caout. 26, 426 (1949) - Rubber Chem. Techn. 25, 74 (1952).
- (4) J. UNTERZAUCHER - The Analyst 77, 584 (1952) - Bull. Soc. Chim., 71 (1953).
- (5) H. GIBELLO - Peintures, Pigments et Vernis, 22, 245 (1946).
- (6) F. HILTON - Trans. I.R.I. 17, 319 (1942).
- (7) J.S. FRITZ et L.M. Lisicki - Analyt. Chem. 23, 589 (1951).
- (8) W.F. WATSON - Ind. Eng. Chem. 47, 1282 (1955).
- (9) Voir, par exemple : G. GEE, Advances in Colloid Science, Vol. II, p. 145, Interscience Publ., New-York, 1946.
- (10) A.R. KEMP - Ind. Eng. Chem. 19, 531 (1927).
- (11) P. COMPAGNON et J. LE BR'S - C.R. Acad. Sci. 212, 616 (1941).
- (12) R.H. SNYDER, H.M. PAXTON et U.S. Rubber Co., Brevet français 1.095.954. (1955).
- (13) A. DEL'LANDE, Thèse, I.F.C., PARIS (1947).

CHAPITRE III

S T R U C T U R E S E T M E C A N I S M E S

L'ensemble des expériences décrites dans le Chapitre II. a montré qu'il était possible de combiner chimiquement des taux variables d'anhydride maléique au caoutchouc. Les produits obtenus sont, pour des teneurs croissantes en anhydride fixé, tout d'abord des substances très élastiques, puis, au fur et à mesure que l'élasticité diminue et que la dureté augmente, des substances fibreuses ou même des poudres.

Les principales caractéristiques de ces produits sont consignées dans le tableau XIX.

TABEAU XIX

Caractéristiques des produits de réaction caoutchouc/anhydride maléique.

Quantité % anhy- dride maléique combiné	Aspect du produit.	Couleur	Solubilité
1 à 15 %	très élastique	jaunâtre	soluble dans le benzène à partir de 10%. Solub. appréc. ds la méthyléthylcétone
15 à 30 %	légèrement élastique, raide nerveux.	marron foncé	Très soluble dans la méthyléthylcétone.
30 à 50 %	substances fi- breuses, raides et cassantes.	brunâtre	Instantanément so- luble ds. la méthyl- éthylcétone et l'a- cétate de butyle.
> 50 %	poudre friable	jaune	Insoluble dans tous les solvants.

En tout état de cause, les produits qui retiennent essentiellement notre attention sont ceux doués de la haute élasticité, assortis d'une solubilité totale dans les solvants, c'est-à-dire, principalement les caoutchoucs maléiques contenant de 5 à 15 % d'anhydride. Nous verrons plus loin qu'il y a lieu de penser que ces derniers produits ne comportent guère de ponts intermoléculaires, peu ou pas de cycles intramoléculaires, et qu'ils respectent sensiblement la longueur, la forme, et donc la mobilité du squelette polyisoprénique *cis* du caoutchouc naturel.

INTERPRETATION DES RESULTATS ET STRUCTURES PROPOSEES.

Comme il vient d'être dit ci-dessus, notre attention va se centrer tout d'abord sur les caoutchoucs maléiques à hautes propriétés élastiques ; nous allons examiner dans ce cas les possibilités de réaction. Il est bon de signaler, en premier lieu, la faible aptitude à la polymérisation de l'anhydride, déjà signalée par P. BARTLETT et K. NOZAKI (1) ; ceci serait la conséquence de la structure synétrique de la double liaison maléique et, peut-être, de sa configuration cyclique. Sa répugnance à entrer dans des réactions radicaliques avec propagation en chaîne permet également de prévoir la faible probabilité de réaction de greffage (2) de longues chaînes polyanhydrosuccinyles sur le squelette du caoutchouc. Ceci semble indiquer que les possibilités de réaction de l'anhydride maléique sont nettement différentes de celles des autres monomères tels que le nitrile acrylique, le méthacrylate de méthyle, le styrène ... Ceci fait l'objet d'une étude particulière conduite au laboratoire par un autre groupe de chercheurs.

Le faible taux de caoutchouc gel de la plupart des caoutchoucs obtenus tend à prouver que les caractères monodimensionnels des macromolécules initiales ne sont pas sensiblement altérés par des pontages intermoléculaires. Il eut été sans doute intéressant de compléter ces données par des mesures de masses moléculaires afin de prouver qu'il n'y a pas eu de réaction de scission de chaîne. Malheureusement, ce genre de déterminations sur les polyisoprènes moléculaires est tellement aléatoire que nous n'avons pas cherché à faire des mesures, mais nous nous sommes contenté d'apporter un indice de la conservation de la masse moléculaire par l'existence d'excellentes propriétés mécaniques des vulcanisats. Toutefois, il n'y a pas lieu de se faire beaucoup d'illusions sur la valeur scientifique de ce genre d'argument qui signifie tout au plus que la dégradation drastique de la chaîne est insignifiante .

En ce qui concerne l'insaturation, il n'a pas été possible de procéder à des mesures d'indice d'iode qui, dans le cas du

caoutchouc, sont aussi peu sûres que celles de la grandeur moléculaire. En revanche, les spectrogrammes infrarouges réalisés sur des caoutchoucs maléiques révèlent constamment l'existence d'une insaturation notable, même lorsqu'il s'agit d'un caoutchouc contenant environ 40 % d'anhydride.

Compte tenu de ce fait important, nous allons examiner les principales hypothèses structurales et leurs probabilités respectives.

I°- Structures résultant d'une réaction radicalaire en chaîne

Ce mécanisme comporte des doubles liaisons polyisopréniques avec fixation d'un radical anhydrosuccinyle entre 2 chaînes macromoléculaires, laissant alors place à deux types de réaction possible.

Le biradical obtenu réagit avec 2 chaînes différentes réalisant ainsi une série de ponts, ce qui a pour effet de conduire à une ébauche de structure tridimensionnelle. Ce mécanisme comporte, en principe, une réaction secondaire ; le diradical pourrait réaccoupler les deux électrons libres en donnant une liaison directe carbone/carbone réalisant ainsi un cycle hexagonal entre les deux chaînes. On peut penser que cette cyclisation intermoléculaire est moins probable que la première réaction de pontage, mais cette possibilité n'est tout de même pas à exclure.

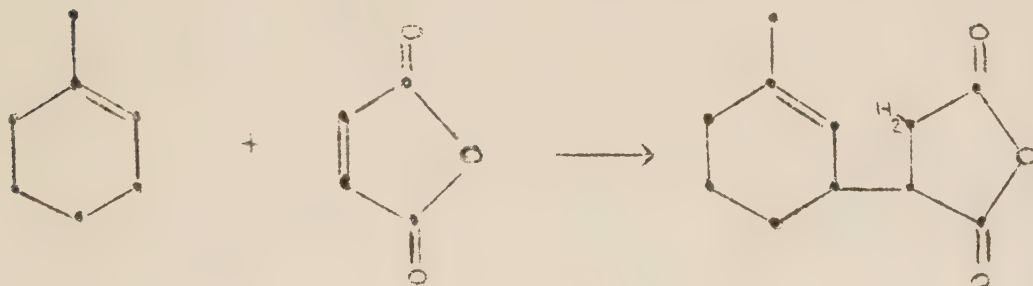
Un autre mode de réaction possible comporterait l'ouverture de la double liaison du polyisoprène, ce qui conduirait à une cyclisation entre deux double liaisons consécutives du squelette carboné. Dans ce processus amorcé, la réaction doit se poursuivre de proche en proche par un feston de cycles qui ne peut être interrompu en principe, que par une réaction de pontage ou encore par la fixation d'un radical libre extérieur au système.

Il est à peu près évident que ces types de réaction sont placés sous l'influence de catalyseurs générateurs de radicaux libres (peroxydes, azobutyronitrile) ; la présence d'oxygène n'est pas nécessairement défavorable à ce genre de réaction ; de même la présence d'accepteurs de radicaux libres (antioxygène) ne peut que gêner ce genre de réaction, ce que nous avons vérifié maintes et maintes fois expérimentalement. Ajoutons que les produits obtenus dans ces réactions, du fait de ces pontages et de ces cyclisations, sont peu solubles, voire insolubles dans les solvants et sont caractérisés par une perte notable des propriétés élastiques.

Ces types de réaction (3, 4) définissent très exactement ce que nous nous sommes efforcé d'éviter ; nous rejetons donc en principe ces hypothèses de structure.

2°- Structures résultant d'une réaction : type addition substituante.

DIELS et ALDER (5) ont décrit diverses réactions de l'anhydride avec des corps insaturés à doubles liaisons indépendantes ou conjuguées. En particulier, ils ont étudié la réaction de l'anhydride avec le méthylcyclohexène qui constitue un excellent modèle pour le caoutchouc.

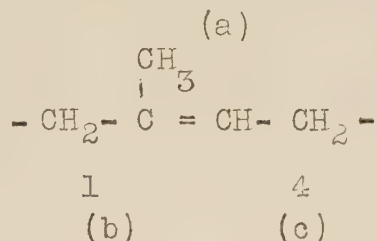


Appliquant cette réaction au caoutchouc, FARMER (6) a envisagé une fixation du dérivé éthylénique sur le méthylène placé en α par rapport à la double liaison du polyisoprène. De leur côté, J. LE BRIS et P. COMPAGNON (7) ont proposé diverses hypothèses dont les principes sont le pontage, la cyclisation et l'addition substituante.

À la lumière des expériences que nous avons faites, nous pensons que dans ce cas ils devraient obtenir une proportion importante de pontage ou de cyclisation dans plusieurs de leurs expériences.

A. DELALANDE (8), dans un travail de thèse effectué sous la direction de J. LE BRIS, a montré que la fixation de la méthylimide maléique au caoutchouc (en présence de catalyseur) se ferait selon un mécanisme d'addition substituante.

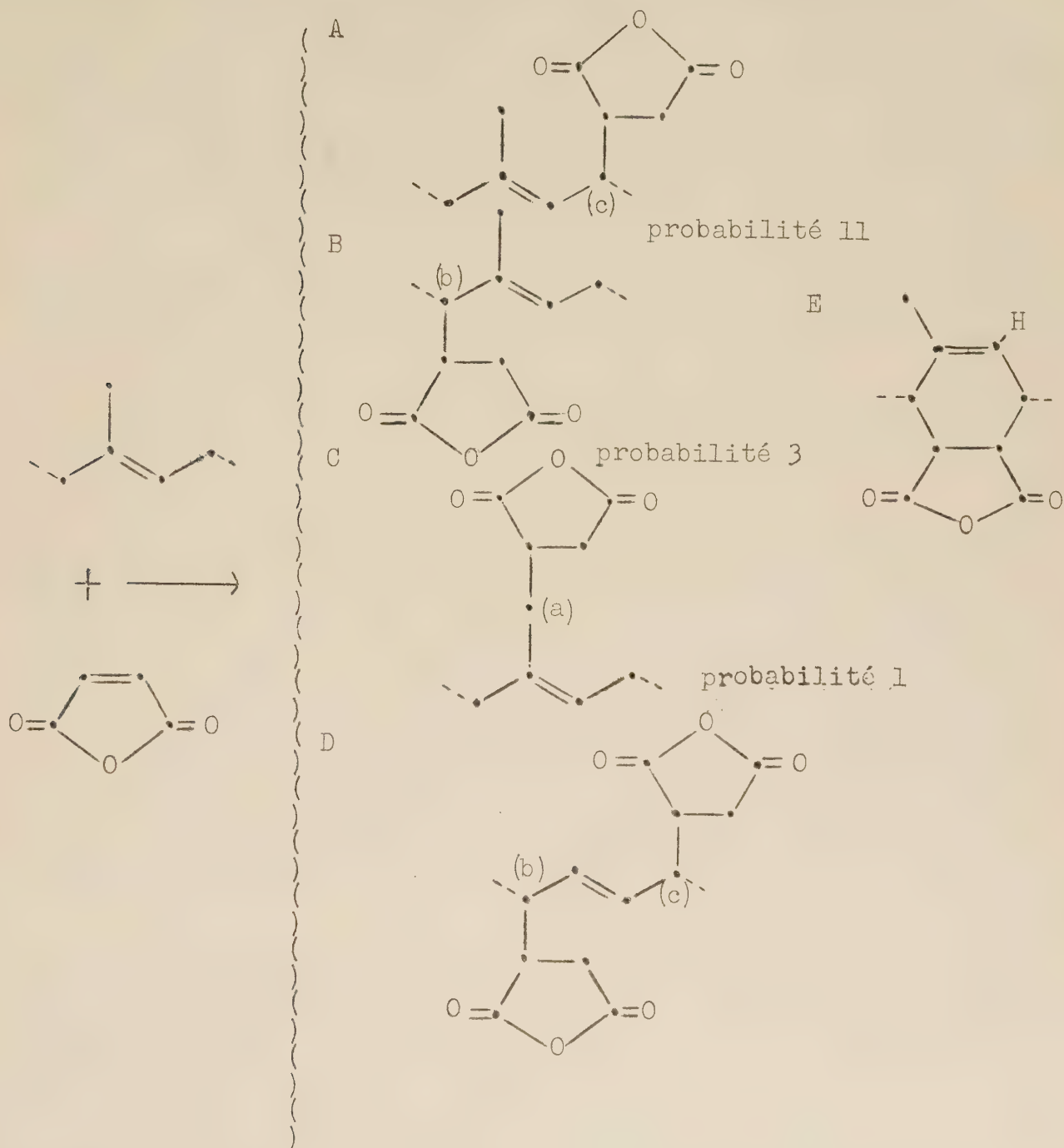
D'autre part, BOLLAND (9) étudiant la cinétique de réaction des méthylènes situés de part et d'autre de la double liaison du polyisoprène a démontré que le méthylène en position 4 est beaucoup plus réactif que le méthylène en position 1. En outre, le méthyle lui-même peut intervenir dans ce genre de réaction.



Les indices de réactivité indiqués par BOLLAND sont respectivement de 1 pour le méthyle (a), 3 pour le méthylène en (b) et 11 pour le méthylène placé en position 4 (c). Ceci indique donc que les réactions d'addition substituante se placent en trois positions avec une préférence pour la position (c). Il n'est pas exclu que sur certains maillons isopréniques on trouve à la fois deux restes anhydrosuccinyle (D). Eventuellement, on peut envisager qu'un biradical anhydrosuccinyl réagisse simultanément sur un méthylène en position 1 et sur un méthylène en position 4 (E) réalisant ainsi une cyclisation isolée d'un caractère tout différent de celle décrite précédemment. On remarquera que toutes ces réactions n'affecteraient pas l'existence de la double liaison isoprénique, mais en revanche, il est probable qu'elles en affecteraient la réactivité par un effet d'encombrement stérique du voisinage qui joue par exemple dans le cas du polychloropène par suite du rayon atomique important du chlore.

Dans le cas de l'hypothèse de l'addition substituante, on peut envisager deux mécanismes conduisant également aux structures prévues précédemment. En effet, on peut imaginer un type de réaction multimoléculaire qui consisterait en un découplage des électrons π de la double liaison de l'anhydride maléique créant ainsi un certain nombre de biradicaux anhydrosuccinyle. Simultanément, l'énergie apportée dans les conditions de la réaction provoquerait le départ d'un certain nombre d'atomes d'hydrogène arrachés au squelette carboné polyisoprénique laissant ainsi plusieurs électrons découplés tout au long de

Additions d'une double liaison C-G au c/c, probabilité
de réaction des méthylènes et du méthyle selon BOLLAND.



chaque chaîne. On envisagerait alors une recombinaison statistique qui aboutirait à des additions substituentes telles qu'elles ont été prévues selon les schémas précités, y compris, le cas échéant, la double addition (hypothèse E), ce qui pourrait entraîner la formation d'anhydride succinique par combinaison des hydrogènes au biradical. Pour étayer cette hypothèse, nous avons recherché la présence d'anhydride succinique dans le milieu réactionnel ; à la suite de nos recherches, nous pouvons conclure que cette hypothèse de réaction multimoléculaire n'apparaît pas très probable. En effet, les quantités d'anhydride succinique que nous avons pu détecter sont minimales et ne sauraient constituer une preuve expérimentale à l'appui de cette réaction.

Plus probable semble être la réaction bimoléculaire, bien que ce genre de réaction ne soit pas trop fréquent. Elle met à profit la réactivité spéciale de la double liaison de l'anhydride maléique qui s'ouvre, alors qu'un hydrogène se détachant du squelette vient saturer un des carbones de l'anhydride.

Les réactions d'addition substituent sont concurrentielles des réactions précédentes, c'est-à-dire, que selon les conditions opératoires, on aura l'un ou l'autre type de réaction et, dans certains cas, un mélange des deux.

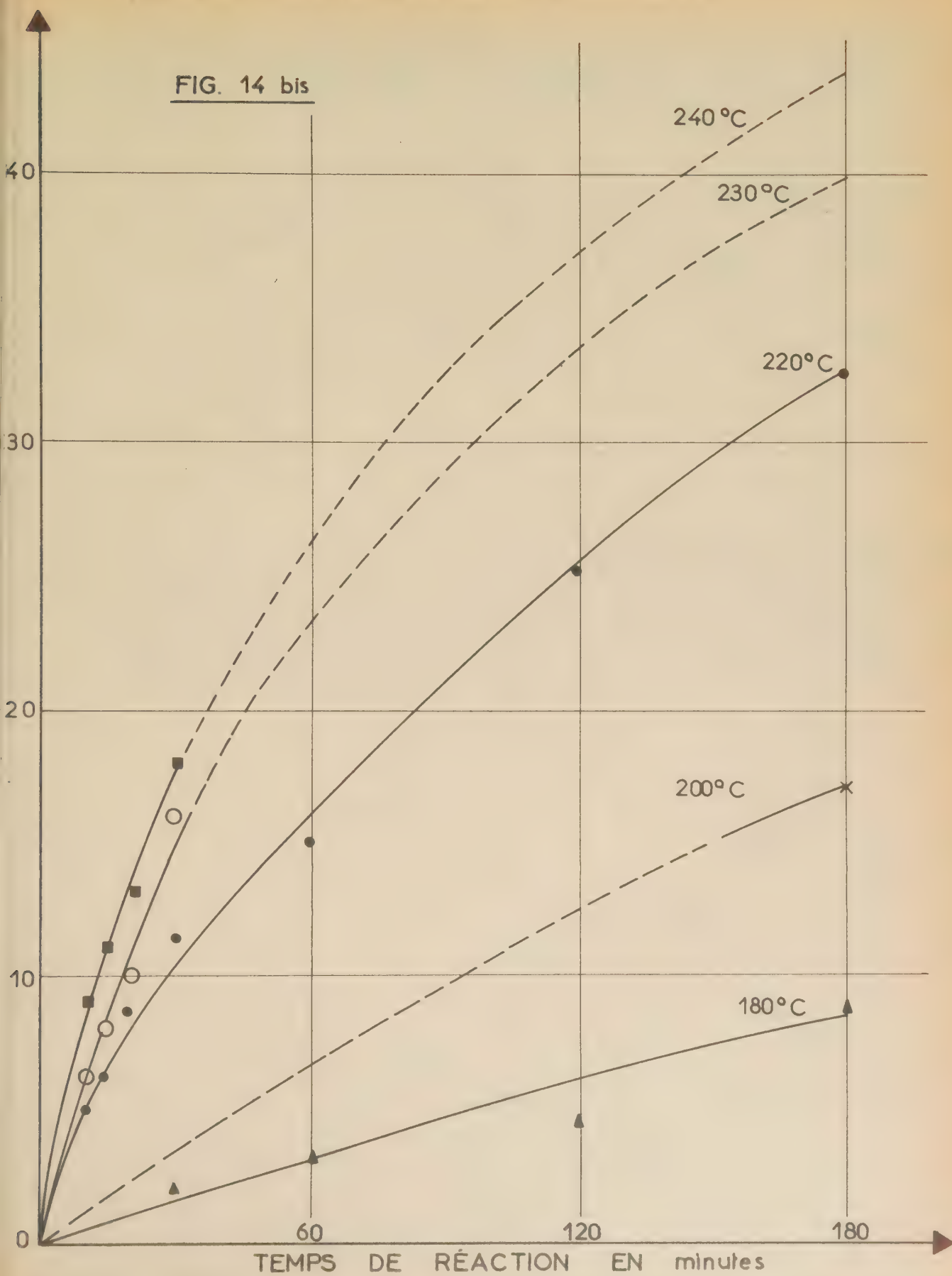
Les réactions d'addition substituant paraissent favorisées par une température élevée ; le seuil de la réaction se situe vers 170°C. et les rendements augmentent considérablement entre 180 et 230°C. (voir fig. 14bis). Au-delà de 240°C. la réaction paraît gênée par des effets de pyrolyse et sans doute de décarboxylation. Outre le caractère nettement thermique de la réaction, il faut insister sur l'importance du rôle que jouent l'oxygène et les apporteurs de radicaux libres. En effet, l'addition d'une petite quantité d'azobutyronitrile suffit pour perturber considérablement la réaction et élever le taux de caoutchouc gel à près de 100 % malgré la température élevée de la réaction. En revanche, l'introduction d'inhibiteurs (amines aromatiques, phénols) joue un rôle favorable, sans doute en limitant les effets des dernières traces d'oxygène.

Enfin, pour être tout à fait complet, nous n'avons pas négliger une hypothèse faisant intervenir une réaction diénique qui pourrait avoir lieu entre une double liaison de l'hydrocarbure caoutchouc et un système diénique constitué par la double liaison carbone-carbone de l'anhydride maléique et une des doubles liaisons carbone-oxygène.

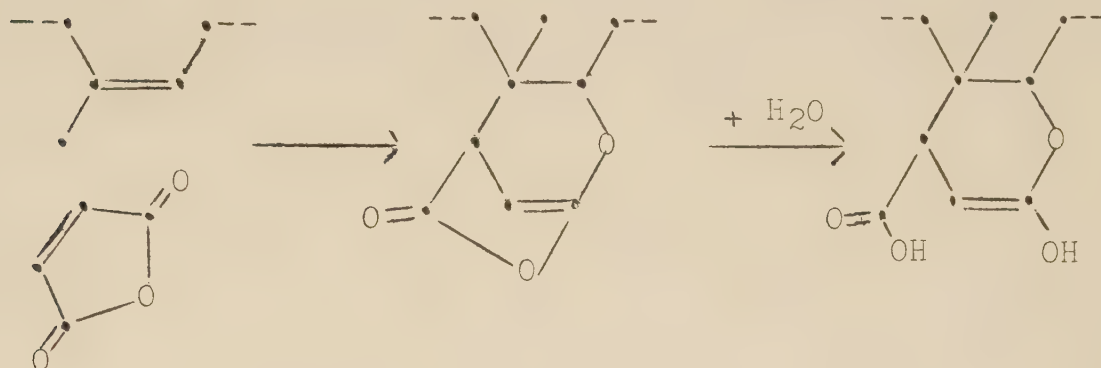
Cette réaction pourrait conduire à une structure qui, a priori, n'est pas impensable ; les identifications analytiques telles qu'elles ont été conduites ne semblent pas mettre en

RÉACTION CAOUTCHOUC - ANHYDRIDE MALÉIQUE

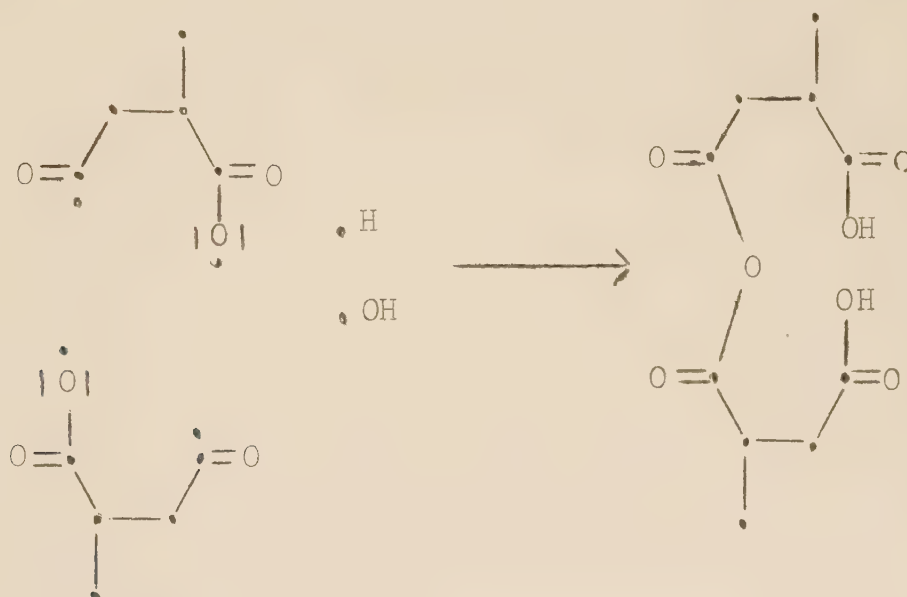
(absence d'oxygène - présence d'inhibiteurs)



évidence ce genre de structures, seule une étude appropriée en spectrographie infrarouge appuyée sur les résultats de l'ozonolyse permettrait ultérieurement de trancher cette question.



Dans la réalité, on obtient rarement une structure poly-anhydride pure, même en prenant de grandes précautions contre l'hydrolyse, on constate toujours à l'analyse infrarouge la présence de groupes carboxyliques. Précisons toutefois que dans le cas d'une hydrolyse lente et ménagée on peut obtenir des ponts intermoléculaires, tandis que l'on fait apparaître sur la chaîne des groupes carboxyliques.



La décarboxylation ne semble intervenir dans les réactions que pour des proportions vraiment négligeables, encore conviendrait-il d'étudier d'une manière approfondie ce phénomène et d'examiner ce qui se passe dans les domaines de température au-delà de 210°C.

On peut dire, en conclusion, que les groupes succinyle ou anhydride le long de la chaîne caoutchouc, possèdent une excellente stabilité chimique, exception faite de leur aptitude normale à réagir en tant qu'anhydride ou acide carboxylique.

REFERENCES

- (1) P.D. BARTLETT et K. NOZAKI - J. Am. Chem. Soc. 68, 1496 (1946).
- (2) F.M. MERRETT et R.I. WOOD - British Rubber Producers' Research Association, Trans. I.R.I. 32, 27 (1956).
- (3) J. LE BRAS et P. COMPIGNON - Bull. Soc. Chim. 11, 553 (1944).
- (4) R.G. BACON et E.H. FARMER - Proceedings Rubber Techn.Confer., Londres, 1938, p. 256.
- (5) - O. DIELS et K. ALDER - Voir R. DELABY - Bull. Soc. Chim. 41, 765 (1937) ; Rubber Chem. Techn. 20, 938 (1947).
- K. ALDER, F. PASCHER et A. SCHMITZ - Berichte 76, 27 (1943).
- (6) E.H. FARMER - Rubber Chem. Techn. 15, 765 (1942).
- (7) J. LE BRAS et P. COMPIGNON - Rubber Chem. Techn. 20, 938 (1947).
- (8) A. DELALANDE - Thèse, I.F.C., Paris (1947).
- (9) J.L. BOLLAND - Trans. Faraday Soc. 46, 358 (1950).

CHAPITRE IVPROPRIETES TECHNOLOGIQUES
DES CAOUTCHOUCS MALEIQUES.

Après avoir examiné les conditions expérimentales de la réaction et élucidé la nature des produits ainsi obtenus, nous nous proposons d'étudier maintenant les propriétés de ces nouveaux matériaux.

Avant d'entreprendre cette étude, il a été nécessaire de mettre au point une préparation permettant d'obtenir de la matière en quantité suffisante, alors que l'étude à caractère fondamental n'avait exigé que relativement peu de produit.

A. PREPARATION DU CAOUTCHOUC MALEIQUE DESTINE AUX ESSAIS TECHNOLOGIQUES.

La méthode de préparation utilisée présente l'avantage d'être reproductible et facilement contrôlable ; elle évite les pertes d'anhydride en cours de réaction et la température est exactement réglée. La réaction en solution telle qu'elle a été employée jusqu'à présent ne permet pas de travailler sur des quantités importantes de matière, car elle entraîne l'usage de grandes quantités de solvant.

C'est pourquoi on a utilisé, cette fois, des bombes métalliques de 1 dm³, pouvant résister à une pression élevée. Le crêpe blanc est dissous dans du xylène o.m.p. redistillé, l'opération se faisant sous atmosphère d'azote. On ajoute, pour 100 g de caoutchouc, 100 p. en poids d'anhydride purifié. Le système inhibiteur utilisé est constitué comme précédemment par le 2-6-ditertiobutyl-4-méthylphénol (5 %) et un produit de condensation amine - cétone (5 %).

La réaction peut avoir lieu à partir de 180°. La durée en est fixée à 2 h. Le produit obtenu est précipité par l'acétone, lavé plusieurs fois, également à l'acétone, jusqu'à élimination complète de l'anhydride qui n'a pas réagi et des inhibiteurs. L'élastomère est séché sous vide poussé jusqu'à disparition des traces de solvant. Les caractéristiques du produit obtenu sont les suivantes :

nature du produit	couleur	% anhydride maléique combiné d'après dosage de O_2	% caoutchouc gel
Produit caoutchoutique raide, nerveux	brunâtre	7 %	2 %

La faible teneur en caoutchouc gel indique que la structure de la molécule n'a pas été sensiblement altérée par des réactions de pontage.

On a cherché, le plus souvent, à centrer la quantité d'anhydride combiné sur la valeur moyenne de 7 %, pour l'ensemble des essais. On a choisi ce type de caoutchouc à 7 % d'anhydride maléique pour la raison suivante : à mesure que la quantité d'anhydride croît de 5 à 30 %, on observe, comme on l'a dit p.48, une transition progressive de produits à caractère caoutchoutique vers des matériaux plus durs et moins élastiques. En conséquence, on s'est limité à un pourcentage d'anhydride fixé qui modifie suffisamment la macromolécule polyisoprénique sans lui faire perdre de façon sensible ses propriétés de haute élasticité.

On arrive ainsi à définir un caoutchouc standard qui servira de matériau de base pour l'étude technologique.

3. MISE EN OEUVRE ET VULCANISATION.

1° - Mise en oeuvre.

Les techniques de traitement et de mélangeage de cet élastomère sont très voisines de celles utilisées pour le travail du caoutchouc naturel. En effet, bien qu'il soit raide et nerveux, sa mise en oeuvre est assez aisée et son comportement est analogue à celui de certains caoutchoucs synthétiques. Sur malaxeur froid, il se ramollit légèrement, mais, contrairement au caoutchouc naturel, il se plastifie instantanément. Mélangé avec des noirs de carbone, il donne une masse dure, adhérant aux cylindres. D'autre part, si l'on incorpore assez lentement certaines substances telles que les oxydes métalliques, on

constate une tendance à la prévulcanisation (apparition de boursouflures sur le mélange) ; en conséquence, il importe d'ajouter les agents vulcanisants à la fin du mélangeage et leur incorporation doit être rapide.

2° - Vulcanisation.

Comme ce caoutchouc possède des groupes anhydrosucciniques, il doit être capable de " vulcaniser ", non seulement sous l'influence des agents classiques, mais encore sous celle de tous les dérivés chimiques difonctionnels susceptibles de se combiner aux fonctions anhydride ou acide carboxylique.

a) Vulcanisation par les dérivés organiques.

Nous avons pu montrer que les diols, les diamines, les diisocyanates provoquaient des réactions de réticulation. En effet, les propriétés mécaniques des vulcanisats ainsi obtenus, bien que très médiocres, ne laissent cependant aucun doute sur la réalité de cette vulcanisation (tableau XX).

Outre les substances mentionnées ci-dessus, on doit remarquer que le caoutchouc maléique est capable de vulcaniser par simple action d'un polyol voire même d'un ose. Ces expériences ont été réalisées pour des doses de 20 % des corps suivants : glucose, saccharose, mannitol, érythritol, pentaérhytrol, alcool polyvinylique.

Les vulcanisats obtenus ont des apparences diverses ; ils sont souvent assez mous, en particulier dans le cas d'une vulcanisation par les oses, mais la réalité de la réaction de réticulation n'est pas contestable.

On notera, en outre, que l'anhydride maléique subit déjà de lui même sans addition d'aucun agent vulcanisant, une certaine réticulation dans le temps (voir propriétés chimiques); cependant l'effet de cette réticulation est pratiquement négligeable en comparaison de la vulcanisation obtenue avec les réactifs spécifiques.

b) Vulcanisation par les oxydes métalliques.

Outre les diols, les diamines, etc ... , les oxydes métalliques provoquent également des réactions de réticulation.

Propriétés mécaniques des caoutchoucs maléiques

types : 7 et 24

Vulcanisation par les dérivés organiques

Nature de l'élastomère	A. combiné par rapport à 100 g. du nouvel élastomère	% de caout. cycl	Temps et température de vulcanisation	Agent de vulcanisation	Modules en kg/cm ²			R/r kg/cm ²	Allongement %	Dureté Shore en degrés	Déchirement ANNOR kg/cm
					100 %	200 %	300 %				
Caoutchouc maléique (Type réaction en solution)	7 %	2 %	90 min. 143 °	sans agent de vulcanisation (témoin)	non mesurable						
			55 min. 143 °	Diisocyanate 5 %	15	25	47	440	26	1	
			40 min. 143 °	Propanediol 5 %	6	13	20	55	630	26	12
			3 min. 143 °	Hexaméthylène 5 %	45	63	-	6	10	4	20
			90 min. 143 °	Tolylène diisocyanate 2 %	10	1	30	30	300	31	17
	24 %	3 %	10 min. 143 °	Hexaméthylène diamine	28	50	-	70	230	53	1
			90 min. 143 °	Propanediol	13	16	20	26	500	74	7

Propriétés mécaniques des caoutchoucs maléiques

types : 7 et 24 %

Vulcanisation par les oxydes métalliques

Nature de l'élastomère	% A.M. combiné par rapport à 100 g. du nouvel élastomère	% de caout. gel	Temps et Température de vulcanisation	Agent de Vulcanisation	Modules en kg/cm ²			R/r ² kg/cm ²	Allongement %	Dureté Shore en degrés	Déchirement AFTIR kg/cm
					100 %	200 %	300 %				
Caoutchouc maléique (Type réaction en solution)	7 %	2 %	90 min. 143 °	sans agent de vulcanisation (témoin)	non mesurable						
			40 min. 143 °	ZnO 5 %	23	34	55	170	570	42	20
	24 %	3 %	55 min. 143 °	MgO 5 %	9	20	23	42	420	36	14
			5 min. 143 °	MgO 5 %	95	115	140	140	300	70	35
			40 min. 143 °	ZnO 5 %	45	55	70	70	300	56	35

Cette expérience a été réalisée avec succès pour différentes doses d'oxyde de zinc ou de magnésium (2,5 à 30 % par rapport au caoutchouc) avec des caoutchoucs maléiques contenant de 5 à 20 % d'anhydride fixé ; la dose d'oxyde métallique la plus favorable se situe aux environs de 5 % par rapport à l'élastomère.

Le tableau XXI donne quelques propriétés obtenues, dans ces conditions, pour des caoutchoucs maléiques des types 7 % et 24 %.

L'ensemble des évaluations technologiques permet de préciser l'influence de la quantité d'anhydride maléique fixé sur le déroulement de la vulcanisation. Entre 5 et 30 % d'anhydride combiné, les agents vulcanisants énoncés précédemment conduisent à des vulcanisats d'autant plus durs, raides et nerveux, que la quantité d'anhydride combiné au caoutchouc est plus grande. Audessous de 3 % d'anhydride, la vulcanisation avec un oxyde métallique est difficile et il convient d'utiliser seulement un système de vulcanisation à base de soufre et d'accélérateur. En conséquence, on a pensé que des caoutchoucs contenant de 4 à 7 % d'anhydride étaient les plus intéressants à étudier sur le plan vulcanisation.

C. ETUDE DES PROPRIETES MECANIKUES.

1° - Renforcement par le noir.

a) Dans le cas d'une vulcanisation normale.

Pour mettre en évidence l'effet renforçant du noir de carbone, on a comparé les propriétés d'un caoutchouc maléique et celles d'un caoutchouc traité en solution dans les mêmes conditions avec les propriétés d'un caoutchouc témoin qui n'a été ni chauffé, ni mis en solution.

Ces propriétés sont résumées dans le tableau XXII.

Les résultats obtenus mettent en évidence un effet nettement plus important du noir de carbone sur le caoutchouc maléique que sur le caoutchouc naturel témoin. Il est sans doute intéressant de remarquer qu'il suffit d'incorporer au nouveau caoutchouc 20 parties de noir ISAF pour obtenir des propriétés mécaniques sensiblement équivalentes à celles d'un témoin caoutchouc naturel renfermant 40 parties de noir.

TABEAU XXII

Propriétés mécaniques du caoutchouc maléique (type 7 %)
comparées à celles du caoutchouc naturel.

NATURE DES MELANGES	Caoutchouc naturel témoin		Caoutchouc naturel traité		Caoutchouc maléique	
	% noir I.S.A.F.		% noir I.S.A.F.		% noir I.S.A.F.	
PROPRIETES MECANIQUES	-	20	40	-	-	40
	24	73	137	27	46	220
	255	230	265	66	156	242
	550	585	430	625	365	365
	44	55	63	51	55	73

REMARQUE : On ne relève pas de différence vraiment appréciable entre le caoutchouc naturel témoin et le caoutchouc naturel dissous et chauffé sous azote, c'est-à-dire dans les conditions de la réaction.

SYSTEME DE Santocure : 0,6 %
VULCANISATION : Soufre : 2,5 %
(temp. Vule. 143°C)

b) Dans le cas d'une vulcanisation par l'oxyde de zinc.

On a examiné l'influence de proportions variables d'oxyde de zinc. Toutefois, on constate que lorsque l'on emploie l'oxyde de zinc seul, les vulcanisats présentent une certaine microporosité et adhèrent au moule ; aussi a-t-on ajouté dans tous les cas 3 % d'hexaméthylène tétramine, produit qui évite ces inconvénients.

Les propriétés observées sont consignées dans les tableaux XXIII et XXIV (*) et sur la figure 15.

On peut remarquer que, dans le cas d'une vulcanisation avec l'oxyde de zinc, le vulcanisat ne contenant pas de noir a déjà des propriétés supérieures à celles d'un caoutchouc naturel renfermant 20 parties de noir ISAF. De plus l'addition de 20 parties de noir renforçant au caoutchouc maléique lui confère des propriétés nettement plus élevées que celles obtenues pour un caoutchouc naturel contenant 40 parties de noir.

2° - Rebondissement, abrasion et échauffement interne.

Nous allons maintenant examiner quelques propriétés qui semblent être assez spécifiques des caoutchoucs maléiques. Pour le rebondissement, les essais ont été effectués à partir d'un caoutchouc maléique type 7 % d'anhydride maléique et d'un caoutchouc naturel témoin, ces 2 élastomères renfermant toujours 20 et 40 parties de noir renforçant. La vulcanisation a été effectuée à 143°C selon les formules suivantes :

caoutchouc	(	ZnO	5 %
maléique 7 %	)	HMT	3 %
caoutchouc	(	Santocure	1 %
naturel	)	soufre	2,5 %

(*)

N.B.- Nous avons fait figurer dans ce tableau les propriétés mécaniques d'un caoutchouc naturel possédant de bonnes propriétés renforçantes et, ainsi susceptibles d'être comparées avec celles du caoutchouc maléique.

TABLEAU XXIII

Propriétés mécaniques d'un caoutchouc maléique

Type 7 % d'anhydride maléique

Nature de l'élas- tomère	% A.M. combiné	λ de caoutchouc gel	Système de vulcanisa- tion	% Noir ISAF (en poids) pour 100 g du nouvel élastomère	Modules kg/cm ²			R/r ² kg/cm ²	Allon- gement %	Dureté Shore en Degrés	Méchire- ment AFNOR ² kg/cm ² entaille de 1 mm
					100 %	200 %	300 %				
Caoutchouc maléique (type réaction en solution)	7 %	2 %	ZnO : 5 % H. . T. : 3 %	- 20 % 40 %	40 75 115	75 135 200	110 195 260	330 305 310	530 520 410	60 71 80	45 35 110
			ZnO : 10 % H. . T. : 3 %	- 20 % 40 %	43 95 143	98 145 210	130 205 260	330 340 310	540 500 440	64 73 80	45 70 110
			ZnO : 20 % H. . T. : 3 %	- 20 % 40 %	60 105	115 175	150 240	360 550	550 440	64 72	30 75

TABIEAU XXIV

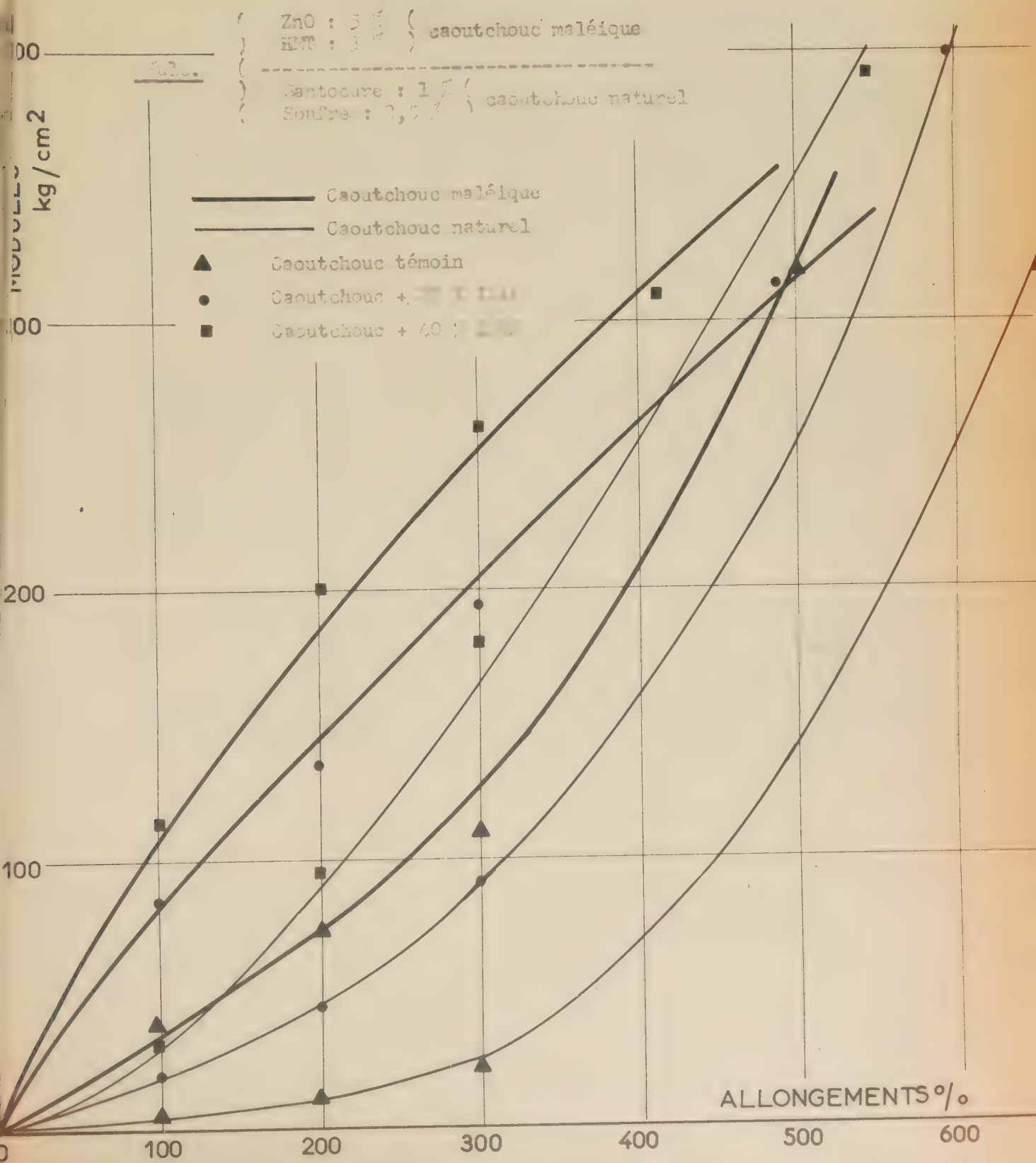
Propriétés mécaniques d'un caoutchouc naturel avec ou sans Noir ISAF

(20 et 40 p. en poids)

Nature de l'élastomère	Système de vulcanisation	% Noir ISAF (en poids pour 100 g. de l'élastomère).	Modules kg/cm ²			R/r kg/cm ²	Allongement %	Dureté Shore en degrés	Déchirement AVNOR kg/cm entaille de 1 m/m
			100 %	200 %	300 %				
Caoutchouc naturel	{ Caoutchouc 1 % Soufre 2,5 %	-	7	15	25	340	660	37	20
		20 %	19	46	92	400	580	49	42
		40 %	36	93	180	375	540	54	70

PROPRIÉTÉS COMPARÉES DU CAOUT. MALÉIQUE
(TYPE : 7% AM) ET DU CAOUT. NATUREL AVEC OU SANS
NOIR DE CARBONE - courbes de traction -

FIG. 15



Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau XXV.

TABEAU XXV
Rebondissement (rebondimètre IFC)

Caoutchouc maléique	% d'énergie restituée	caoutchouc témoin	% d'énergie restituée
Pure gomme	72	Pure gomme	62
20 % ISAF	60	20 % ISAF	52
40 % ISAF	44	40 % ISAF	39

Les valeurs indiquent que l'hystérésis du caoutchouc maléique, malgré l'imprécision de l'essai de rebondissement, est plus faible que celle du caoutchouc naturel. L'écart que l'on constate se conserve en partie lorsque les mélanges contiennent des taux de charge croissants. Il semble qu'il s'agisse là d'une propriété précieuse ; en effet, si le fait se vérifie avec d'autres types de noir comme avec d'autres teneurs en anhydride, l'emploi du caoutchouc maléique pourra être envisagé pour d'importantes utilisations.

Dans le cas de la résistance à l'abrasion, on a également comparé un caoutchouc maléique à un caoutchouc naturel témoin. Les valeurs obtenues sont assez satisfaisantes. Pour le témoin sans noir, le caoutchouc maléique semble s'user moins rapidement que le caoutchouc non modifié. Avec addition de noir ISAF, les valeurs obtenues sont pratiquement identiques. Ces élastomères ont été vulcanisés à 143°C selon les formules énoncées précédemment. Les résultats sont résumés dans le tableau XXVI.

TABLEAU XXVI
Abrasion Dupont - Grasselli

Caoutchouc maléique	Abrasion en cm ³ /cv/H	Caoutchouc témoin	Abrasion en cm ³ /cv/H
Pure gomme	530	Pure gomme	690
20 % ISAF	385	20 % ISAF	380
40 % ISAF	340	40 % ISAF	295

Nous avons mesuré ensuite l'échauffement interne au flexomètre Goodrich d'un caoutchouc maléique et d'un caoutchouc naturel vulcanisé selon les formules indiquées auparavant. Les valeurs obtenues sont mentionnées dans le tableau XXVII.

TABLEAU XXVII
Echauffement interne (flexomètre Goodrich)

Caoutchouc maléique	Echauffement °C	Caoutchouc témoin	Echauffement °C
Pure gomme	9	Pure gomme	11
20 % ISAF	14	20 % ISAF	17
40 % ISAF	fendillement de l'éprouvette	40 % ISAF	26

Il serait évidemment très intéressant de comparer ces résultats à module de compression égal. Mais, les éprouvettes étant vulcanisées par des formules très différentes, il en résulte une dureté plus ou moins élevée pour chacun de ces deux

caoutchoucs. Ceci explique que le caoutchouc maléique (additionné de 40 p. de noir renforçant), qui a une dureté très élevée, présente un fendillement au bout de quelques minutes. Cependant ces résultats sont assez remarquables, puisque l'on constate que le caoutchouc maléique renfermant 20 p. de noir a un échauffement interne inférieur à celui d'un caoutchouc naturel additionné de 20 ou 40 p. de charge renforçante.

Conclusion.

L'ensemble des résultats que nous venons d'exposer permet de conclure que les caoutchoucs maléiques ont des propriétés mécaniques qui, dans l'ensemble, sont d'un niveau égal sinon supérieur à celui du caoutchouc naturel.

Toutefois, certains points appellent des commentaires. En effet, un des faits les plus frappants est sans conteste la valeur élevée des modules que l'on a enregistré pour les mélanges de ces caoutchoucs avec un noir très renforçant du type ISAF. On constate par rapport au caoutchouc témoin une augmentation comprise entre 30 et 50 % (cf. tableau XXII). Comme la seule différence entre le nouvel élastomère et le caoutchouc naturel est due à la présence de groupes anhydride, acide carboxylique, on peut penser que ces derniers ne sont pas étrangers à cet accroissement de modules.

Dans la mesure où toute élévation de module peut être interprétée comme une augmentation de la cohésion interne de l'élastomère, on est en droit de penser que le fait ainsi constaté est dû à des interactions particulières entre le noir de carbone et les groupements carboxyliques portés par la chaîne polyisoprénique.

Il serait alors très tentant de confondre ces " liaisons anormales " avec de simples réactions covalentes entre les dits groupes carboxyliques et les fonctions oxhydriylées portées par le noir de carbone. Cette hypothèse est difficilement vérifiable car il est pratiquement impossible de faire, dans ce cas précis, le bilan de l'influence des liaisons physiques dues à l'accroissement de polarité de la chaîne isoprénique et de celles d'éventuelles réactions covalentes entre chaîne et charge.

D. ESSAIS DE PREPARATION INDUSTRIELLE.

Puisque l'étude des propriétés technologiques a montré l'intérêt technique que peuvent présenter les caoutchoucs maléiques, il y avait lieu de songer à la possibilité d'une préparation industrielle. Or les techniques utilisées dans ce qui précède nécessitent la manipulation de quantités importantes de solvant et, de ce fait, ne semblent pas être les plus favorables du point de vue industriel. Il est évident que si l'on peut effectuer la combinaison de l'anhydride maléique et du caoutchouc sans passer par l'état de solution, on évite toute une série de manipulations.

Dans cet esprit, nous avons recherché la meilleure technique à appliquer en vue d'obtenir de nouveaux élastomères à l'aide du matériel classique employé dans l'industrie. Ainsi, nous avons été amenés à utiliser des malaxeurs ouverts, internes et enfin un type d'appareil tout récemment mis au point par la société Buss.

Cet appareil a quelque ressemblance avec une boudineuse dont la vis centrale, à pas interrompu et décalé, est animée d'un mouvement de rotation et de va-et-vient longitudinal. Le stator porte à l'intérieur une série de dents qui échappent à la vis au moment du va-et-vient grâce à une saignée dans le sens de la longueur que porte cette dernière. Un autre avantage de cet appareil réside dans le fait qu'il est conçu pour être chauffé jusqu'à des températures atteignant 250°C. Ces dernières températures sont difficiles à atteindre avec les mélangeurs classiques et plus particulièrement avec les malaxeurs ouverts.

Au cours de nos premiers essais, la volatilité de l'anhydride maléique (sublimable à partir de 40°C) engendra une série de difficultés expérimentales et en particulier des pertes importantes en réactif. Pour ces raisons, le malaxeur Buss apparaît comme le plus indiqué et rend les opérations non seulement plus précises, mais encore moins pénibles pour les manipulateurs.

1° - Essais préliminaires.

Nous avons utilisé un appareil Buss de laboratoire, conçu sur le même principe que le mélangeur industriel. A l'aide de cet appareil, nous avons effectué 3 séries d'essais à des températures différentes : 180°C, 210°C et 230°C.

Le principe de la réaction est le même que celui de la réaction en solution. En vue d'assurer l'alimentation de l'appareil Buss avec un mélange homogène, l'incorporation des inhibiteurs (Ionol et Aminox) a été faite au préalable sur malaxeur ouvert, ainsi que celle de l'anhydride maléique dans les conditions expérimentales suivantes :

- introduction des inhibiteurs : 3 minutes,
- introduction de l'anhydride maléique : 10 minutes,
- température maintenue aux environs de 40°C.

La quantité totale d'inhibiteurs a été réduite pour ces essais à 5 %. Par contre, les proportions d'anhydride sont variables d'un type d'essai à l'autre, car l'anhydride maléique est très difficile à incorporer dans le caoutchouc sec et des pertes plus ou moins importantes peuvent être enregistrées à ce stade, ne serait-ce que par l'adhésion de ce réactif aux cylindres qui provoque finalement la formation d'une croûte de plusieurs millimètres d'épaisseur.

Nous avons donc été amenés à déterminer la quantité d'anhydride réellement incorporée après malaxage qui figure dans le tableau XXVIII. D'autre part, quand on introduit les mélanges caoutchouc et anhydride maléique dans l'appareil Buss (qui fonctionne en continu), il est nécessaire de procéder à des périodes de marches et d'arrêts successifs de 1 ou 2 minutes afin de prolonger le contact du réactif avec l'élastomère.

Dans le cas des essais effectués à 180°C, le dosage de l'anhydride combiné montre qu'un résultat notable n'est atteint qu'à partir de 12 minutes. Ainsi, ne tiendrons-nous compte, pour cette température, que des valeurs obtenues pour cette durée de réaction (tableau XXVIII).

TABLEAU XXVIII

Anhydride maléique incor- poré pour 100 g de crêpe	Température de réaction	Anhydride maléique combiné en fonction du temps		
		4 mn	8 mn	12 mn
6 %	180°	-	-	0,6 %
33 %		-	-	5,6 %
22 %	210°	6,4 %	8,3 %	8,6 %
13 %	230°	5,8 %	7 %	7,05 %
24 %		7,2 %	9,7 %	9,8 %

Les résultats obtenus à 230° sont rassemblés sur la figure 16.

Nous remarquons immédiatement que les facteurs température et concentration en anhydride maléique ont la même action que dans le cas de la réaction en solution.

Le rendement en anhydride fixé est très satisfaisant dès la température de 210° et il n'apparaît pas nécessaire de dépasser un temps de réaction supérieur à 8 minutes.

Pour tous ces essais, le taux de caoutchouc gel ne dépasse pas 2,8 % et peut être considéré comme à peu près négligeable.

Les propriétés mécaniques de ce caoutchouc ne semblent pas différer de celles des caoutchoucs maléiques préparés en solution.

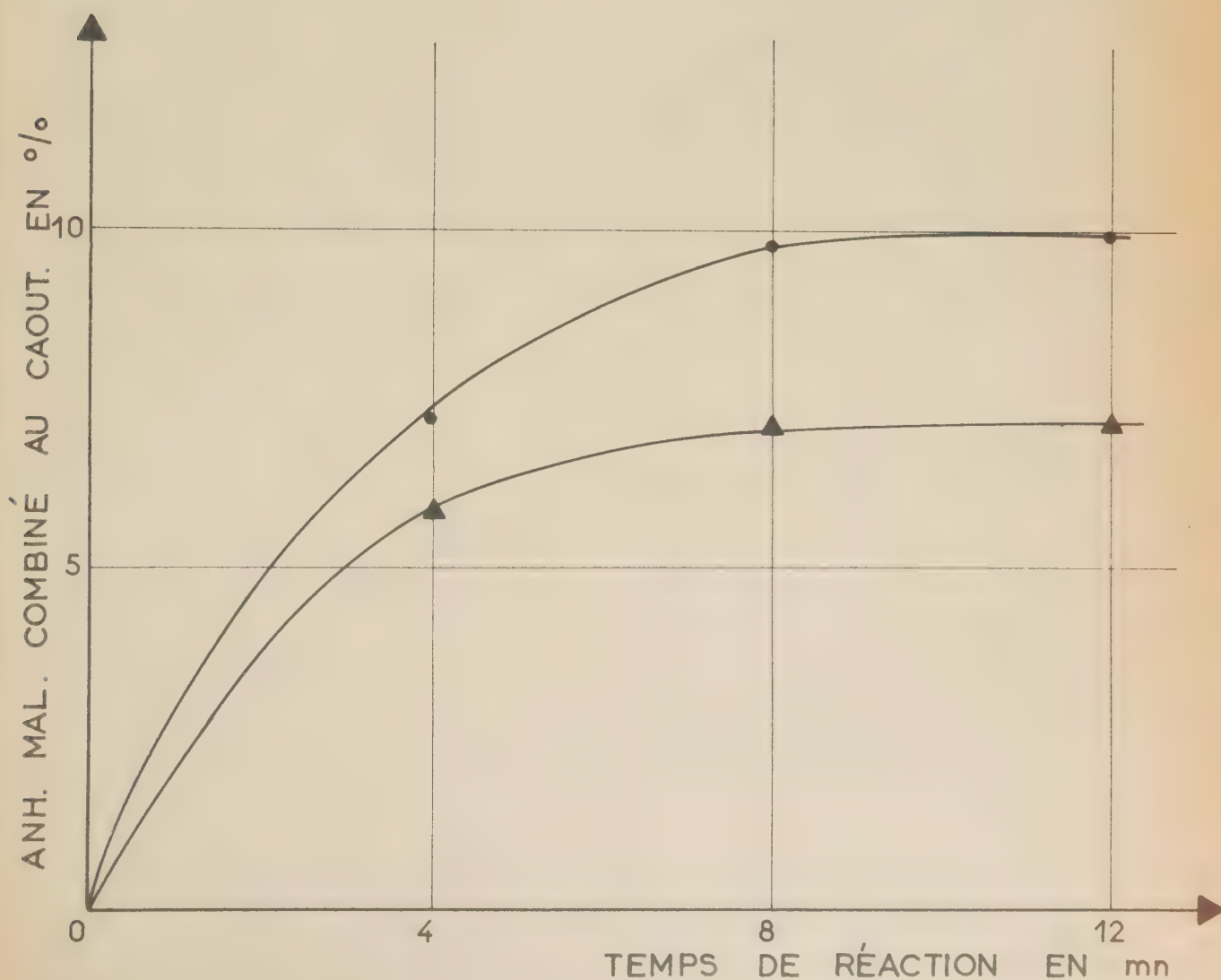
RÉACTION CAOUT. SOLIDE ANHYDRIDE MALÉIQUE RÉA-
LISÉE DANS LE MALAXEUR DE LABORATOIRE TYPE BUSS.

ANH. MAL. COMBINÉ EN FONCTION DU TEMPS DE RÉAC-
TION EN PHASE SOLIDE _

$t = 230^{\circ}$

▲ anhydride utilisé 13 %
• " " 24 %

FIG. 16



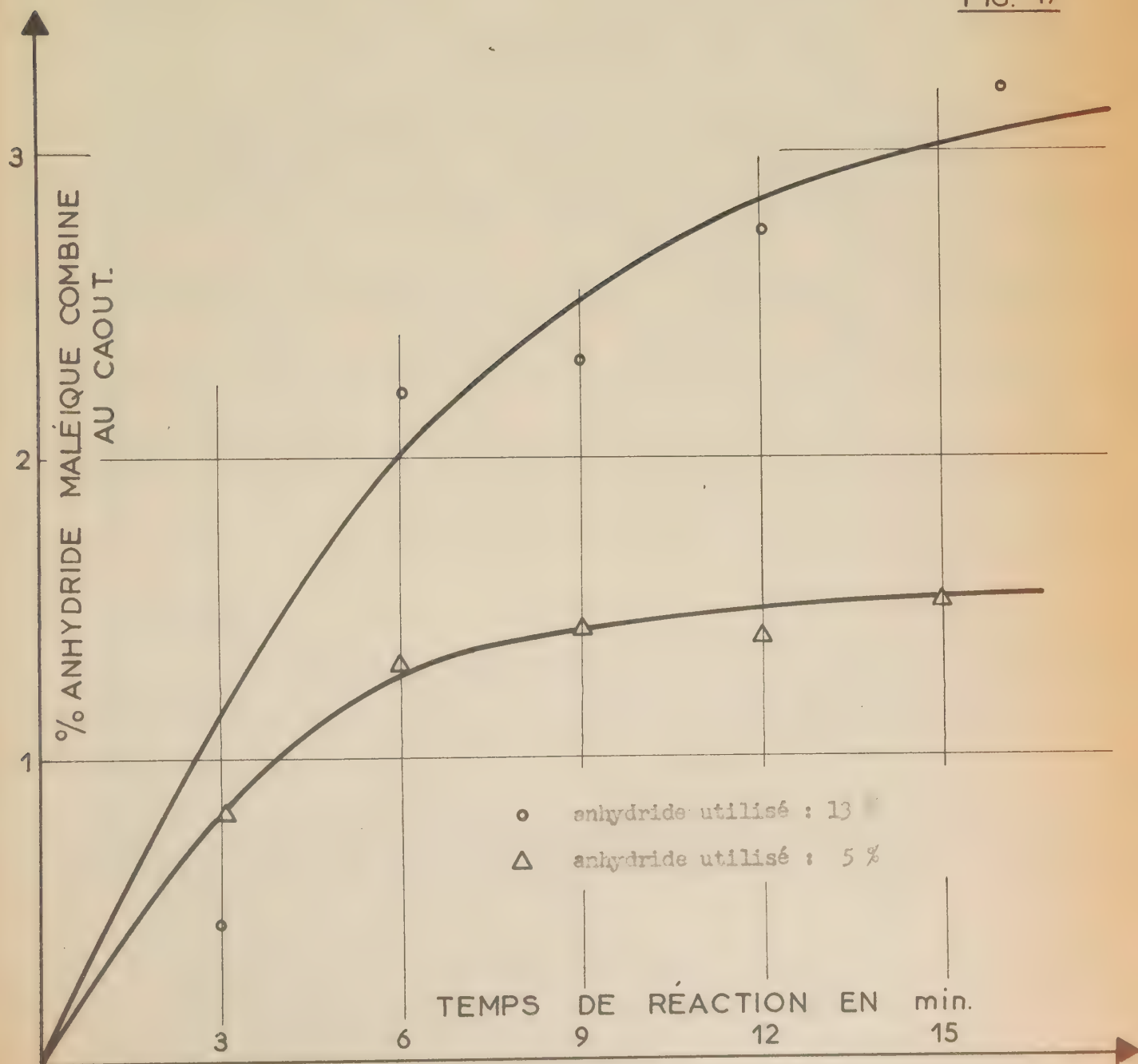
RÉACTION CAOUT. SOLIDE - ANHYDRIDE MALÉIQUE RÉALISÉE
DANS LE MALAXEUR INDUSTRIEL : TYPE BUSS -

ANHYDRIDE MALÉIQUE COMBINÉ EN FONCTION DU TEMPS
DE RÉACTION EN PHASE SOLIDE -

($160^{\circ} < t < 180^{\circ}$)

(anhydride maléique combiné évalué d'après le dosage direct de C_{18} par
microcombustion)

FIG. 17



2° - Réalisation industrielle.

L'ensemble de ces données nous a conduit à envisager une préparation à plus grande échelle. En effet, au lieu d'utiliser un appareil de laboratoire permettant de débiter 150 g en 8 minutes, nous nous sommes proposé d'utiliser un appareil de capacité 50 fois supérieure.

Les essais ont été également conduits à 180° et 230° (*) et nous avons obtenu ainsi les résultats suivants (tableau XXIX et figure 17).

TABLEAU XXIX

Anhydride maléique incorporé pour 100 g de crêpe	Température	Anhydride combiné après 12 minutes de réaction
5 %	180°	1,5 %
13 %		3,2 %
13 %	230°	7 %
24 %		8,7 %

Conclusion.

Cette série d'expériences montre qu'il est possible d'effectuer une réaction sur des quantités industrielles. La mise en oeuvre de ce caoutchouc est d'une simplicité satisfaisante

(*) Il faut noter toutefois qu'au cours de cet essai, la température a atteint en certains points 250°, ce qui entraîne une très légère dégradation du caoutchouc.

hormis peut-être le malaxage préparatoire ; la réaction peut ensuite être menée en continu, car l'artifice que nous avons utilisé pour abaisser le temps de passage peut être facilement remplacé par une diminution de la vitesse de rotation ou encore par une réduction du débit, obtenue grâce à une filière de diamètre convenable, placée à l'orifice de l'appareil.

On remarquera, d'autre part, que l'oxygène, qui a une influence très importante dans le cas de la réaction sur malaxeur ouvert ou en solution, semble ici jouer un rôle négligeable. Ceci est sans doute dû au fait que le caoutchouc est peu en contact avec l'air au cours du travail mécanique, le malaxage se faisant en enceinte pratiquement fermée.

C O N C L U S I O N

Plusieurs auteurs ont décrit par le passé des réactions de l'anhydride maléique avec le caoutchouc naturel et avec certains élastomères polyoléfiniques. Toutefois, les produits obtenus s'apparentaient le plus souvent à des substances à structure plus ou moins tridimensionnelles ou bien encore cyclisées. De toute façon, le caractère de haute élasticité du caoutchouc matière première était sérieusement altéré.

Nous avons repris l'étude de ces réactions et avons montré directement par une expérimentation appropriée et une étude analytique très poussée l'existence désormais incontestable de réaction entre le caoutchouc naturel et l'anhydride maléique. Ce travail nous conduit à distinguer deux types principaux de réaction : le premier conduisant à des produits généralement peu solubles et peu élastiques, et le deuxième, que nous avons tout spécialement étudié, donne des substances solubles dans les solvants et doués de la haute élasticité. Nous avons peu à peu dégagé les conditions expérimentales qui favorisent ce dernier type de réaction. Nous avons cherché à augmenter les rendements en anhydride fixé en nous livrant à quelques investigations dans le domaine du mécanisme de réaction.

Ceci acquis, nous nous sommes efforcé de préparer des quantités suffisantes de matériau afin d'en évaluer les propriétés. Nous avons opéré, soit en solution, soit en phase solide, ce qui a permis de mettre au point une méthode d'obtention en grande quantité à l'aide d'un malaxeur interne tel que l'appareil Buss. La réaction s'effectue à température élevée (180°C. à 240°C.), en présence d'accepteurs de radicaux libres et d'une proportion relativement faible d'anhydride maléique. La fixation s'effectue, dans ces conditions, avec d'assez bons rendements.

Les propriétés de ces caoutchoucs dépendent largement de la teneur en anhydride fixé, mais diffèrent en moyenne, d'une façon très nette de celles du caoutchouc de départ. Il est sans doute intéressant de remarquer qu'il suffit d'incorporer au nouveau caoutchouc 20 parties de Noir I.S.A.F. pour obtenir des propriétés mécaniques équivalentes à celles d'un caoutchouc naturel renfermant 40 parties du même Noir.

D'autre part, on remarquera que la fixation de groupes anhydrosucciniques le long de la chaîne isoprénique modifie profondément les propriétés de solubilité du matériau cru - solubilité dans les solvants polaires et insolubilité dans les hydrocarbures.

mais encore la résistance des vulcanisats au gonflement dans les solvants.

En conséquence, il n'est pas impensable d'imaginer que d'autres dérivés insaturés seraient susceptibles de se combiner au caoutchouc naturel. Cependant, les quelques tentatives que nous avons faites en ce sens indiquent que la généralisation de type de réaction thermique n'est pas à exclure à priori ; toutefois, il semble que l'anhydride maléique soit doué d'une réactivité très particulière due à un certain degré de symétrie de la double liaison et à sa configuration nécessairement cis, d'où une faible tendance à l'homopolymérisation. Ceci permet de supposer que ce mode de réaction est sans doute possible avec des dérivés cyclisés à doubles liaisons équilibrées du type : cyclopentène, cyclohexène, cyclopentadiène, mais peu probable avec des doubles liaisons dissymétriques activées tels que le styrolène ou le nitrile acrylique.

A N N E X E

TECHNIQUES D'EVALUATION.

I. Indice de Méthylate de Potassium.

La préparation du méthylate de potassium ou de sodium se fait par introduction du métal dans de l'alcool méthylique anhydre, à l'abri du gaz carbonique de l'air, sous barbotage d'azote. Il faut étalonner la solution tous les cinq jours. L'indicateur est le bleu de thymol à 0,1 gr. dans 100 cm³ d'alcool méthylique sec.

On dissout 0,5 à 1 gr. de caoutchouc dans 100 cm³ de benzène sec. Chaque prise d'essai est de 10 cm³, on ajoute 1 cm³ de méthanol sec et quelques gouttes d'indicateur. La solution formée est chauffée à 60°, afin que la réaction soit quantitative, puis titrée jusqu'à virage au bleu. Le virage est net à 0,01 cm³ près, ce qui correspond à 0,1 % d'anhydride maléique en valeur absolue.

II. Degré de réticulation.

On pèse 0,2 à 0,3 grs. du mélange caoutchouc/anhydride maléique et on le met en suspension dans 25 cm³ de benzène ou toluène durant 6 jours à une température constante.

La méthode de séparation des fractions gel et sol dépend des aspects des solutions :

I°- cas des solutions incolores

a) la fraction sol peut être directement aspirée quand le gel a une masse cohérente ;

b) dans le cas contraire, on récupère la fraction sol par filtration sur verre fritté.

2°- cas des solutions opaques

les solutions sont centrifugées 2 h. à 6000 t/mn., la proportion de liquide clarifié (fraction sol) est décantée lorsque le précipité s'est déposé.

Dans tous les cas, la fraction sol est amenée à sec en 48 h. sous vide de moins de 1 m/m de mercure.

L'erreur commise sur la proportion de gel obtenu à partir d'un même échantillon d'élastomère est inférieure à 3 % ; celle-ci peut atteindre 7 % lorsque l'on compare la proportion de gel contenu dans deux échantillons différents ayant subi séparément le même traitement.

Cette méthode de dissolution est donc très pratique par le fait qu'elle ne nécessite aucun appareillage particulier et que, d'autre part, sa technique est simple et donne des résultats reproductibles.

III. Gonflement.

Le gonflement est l'augmentation de volume par unité que subit l'échantillon de caoutchouc lorsqu'il absorbe le fluide ou la vapeur du fluide dans lequel il est plongé.

L'évaluation du gonflement se fait en mesurant le poids de fluide absorbé.

Si nous désignons par :

p - le poids en grs. de l'échantillon non gonflé,
 p₁ - son poids après gonflement,
 d_{cc} - la densité de l'échantillon étudié,
 d_s - la densité du solvant,

le gonflement % en volume est donné par la formule :

$$GV \% = \frac{\frac{p_1 - p}{d_s}}{\frac{p}{d_{cc}}} \times 100$$

Mode opératoire.

Les échantillons de caoutchouc sont découpés 24 h. après vulcanisation dans des plaques de 2 m/m d'épaisseur. Leur poids doit être de l'ordre de 120-150 milligrammes.

Ceux-ci sont ensuite pesés à 0,0005 grs. près et placés dans les tubes à essai. On recouvre le caoutchouc du solvant indiqué.

Le liquide et le caoutchouc sont laissés en contact pendant 48 h., temps après lequel l'éprouvette est retirée du solvant, rapidement roulée sur du papier Joseph, puis placée dans le pèse-filtre taré ; l'ensemble est ensuite pesé.

La durée des opérations, séchage de l'éprouvette et mise dans le pèse-filtre, ne doit pas excéder plus de huit secondes.

Précision des mesures : 4 - 5 %.

Remarques.

- 1- La formule indiquée n'est valable que dans le cas où le solvant n'extrait pas une partie du mélange. On remplace alors dans la formule précitée, P par le poids de l'échantillon après gonflement et évaporation totale du solvant.
- 2- La densité du caoutchouc peut se mesurer facilement en plaçant les divers échantillons de vulcanisats dans une série de solutions dont les densités sont comprises entre 0,95 et 1,4. La différence des densités de deux solutions est de 0,02.

On adoptera comme densité celle de la solution dans laquelle un échantillon reste en équilibre après immersion :

- densités inférieures à 1, on pourra utiliser des solutions hydroalcooliques ;
- densités supérieures à 1, on pourra employer des solutions aqueuses de nitrate de sodium.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Méthodes utilisées pour déterminer la morphologie des fines particules.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 20 mai 1959,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.
